



**Titre:** Caractérisations tribomécaniques in situ de couches minces  
Title: hybrides pour l'optique ophtalmique

**Auteur:** Thomas Poirié  
Author:

**Date:** 2016

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Poirié, T. (2016). Caractérisations tribomécaniques in situ de couches minces  
Citation: hybrides pour l'optique ophtalmique [Ph.D. thesis, École Polytechnique de  
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2395/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/2395/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:** Ludvik Martinu, & Jolanta-Ewa Sapiuha  
Advisors:

**Programme:** Génie métallurgique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATIONS TRIBOMÉCANIQUES *IN SITU*  
DE COUCHES MINCES HYBRIDES POUR L'OPTIQUE OPHTALMIQUE

THOMAS POIRIÉ

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR  
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

DÉCEMBRE 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

CARACTÉRISATIONS TRIBOMÉCANIQUES *IN SITU*  
DE COUCHES MINCES HYBRIDES POUR L'OPTIQUE OPHTALMIQUE

présentée par : POIRIÉ Thomas

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. YELON Arthur, Ph. D., président

Mme KLEMBERG-SAPIEHA Jolanta-Ewa, Doctorat, membre et directrice de recherche

M. MARTINU Ludvik, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. MOUTANABBIR Oussama, Ph. D., membre

M. BOCHER Philippe, Ph. D., membre externe

## DÉDICACE

*A Deborah, à Abel.*

*Ti ash i koup gro bwa!*

*(A force de patience, on y arrive)*



## REMERCIEMENTS

Toute cette histoire à débuté il y a quelques années maintenant, à Paris, ou plus précisément à Saint-Maur-des-Fossés au centre R&D d'Essilor international où j'ai eu l'opportunité de travailler en collaboration avec Karin Scherer et Pascale Lacan. Ce sont elles qui m'ont mis en relation avec ceux qui allaient devenir mes directeurs de recherche. C'est donc grâce à elles que ce projet a été initié. Pour tout cela, Pascale et Karin, je vous remercie.

Une fois initié à la recherche et aux couches minces pour l'optique ophtalmique sur le vieux continent, j'ai traversé l'Atlantique afin d'effectuer mon doctorat. J'ai été chaleureusement accueilli à l'École Polytechnique de Montréal, au sein du LaRFIS, par mes deux directeurs de thèse, Professeure Jolanta-Ewa Klemberg-Sapieha et Professeur Ludvik Martinu. Durant ces années passées sous leur direction, leur soutien a été sans failles et sans eux ce doctorat n'aurait pu ni débiter ni s'achever. Je vous remercie grandement pour tout ce que vous avez fait et notamment pour m'avoir montré la forêt que cachait mon arbre.

Des soutiens ! Il m'en a fallu durant toutes ces années. Et il en est venu de toute part : du 5<sup>o</sup> étage, du bureau B579 avec Bill Baloukas, Etienne Bousser, Stephen Brown, Hubert Camirand, Jean-Philippe Fortier, Martin Gagné, Soroush Hafezian, Matej Hala, Jitka Jandova, Amaury Kilicaslan, Michael Laberge, Simon Loquai, Alexis Ragusich, Gabriel Taillon, Nicolas Viau ; mais aussi du bureau B524 avec Etienne Billot, Martin Caron, Julien Gagnon, Erika Judith Herrera Jimenez, Sébastien Lavigne, Jacques Lengaigne, Viktor Marushka, Fabrice Pougoum, Jincheng Qian, Julien Schmitt, William Trottier-Lapointe, Yuxiao Wu ; et du 4<sup>o</sup> étage, du bureau A454 avec Jihane Ajaja, Javier Arreguin Zavala, Samih Beskri, Jianqiang Chen, Fayaz Foroozmehr, Meysam Hassanipour, Alix de Pannemeacker. Je ne pourrai non plus oublier les débats et les échanges avec Marwan Azzi, Damian Batory, Jiri Capek, Simon Gaudet, Sajad Habibzadeh, Salim Hassani, Christophe Hecquet, Ganesh Kamath, Jiri Kohout, Médard Komlavi Dzidula Koshigan, Jean-Michel Lamarre, Duanji Li, Matjaz Panjan, Avi Raveh, Thomas Schmitt, Luc Vernhes, Richard Vernhes et Oleg Zabeida. Merci à tous pour ces bons moments et ces discussions fructueuses. J'ai grâce à vous eu la chance d'évoluer au sein d'un milieu comme je les aime, multiculturel, ouvert et dynamique.

Je remercie ensuite l'agence tous risques, ou la « A team » comme on les appelle par « icite ». Son expertise technique m'aura été bien utile et m'aura sauvé de bien des situations. Sébastien Chénard et Francis Turcot, bravo pour votre efficacité et merci pour votre disponibilité!

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes amis d'ailleurs qui m'ont encouragé à poursuivre cette épreuve. Bexi, Clem, Manu, vous l'aurez un peu porté ce doctorat.

Je souhaite aussi remercier ma famille, mon père, ma mère, ma sœur et mon frère, ma compagne ainsi que mes deux enfants. Merci pour les sacrifices que vous avez faits, merci pour votre soutien infaillible ainsi que pour vos encouragements, merci d'avoir cru en moi, je vous embrasse. J'ai enfin une pensée toute particulière pour ma tante Marie-Martine qui voyait en ce doctorat une aventure magique.

## RÉSUMÉ

Nombreuses sont les personnes souffrant d'un trouble de la vision et le port de lunettes reste la solution la plus simple pour pallier les déficits visuels primaires tels que la myopie, l'hypermétropie ou la presbytie. Les améliorations et les progrès technologiques tournant autour des lunettes sont donc d'un intérêt certain pour nombre de personnes. En conséquence, l'industrie du verre ophtalmique redouble d'efforts et d'imagination afin de mettre en œuvre des solutions améliorant l'acuité visuelle mais aussi le confort des porteurs de lunettes. Dans ce contexte, l'ingénierie des couches minces, des surfaces et des interfaces tient une place de choix pour l'apport de solutions pérennes innovantes. Ainsi, les revêtements antireflets sont encore à l'heure actuelle au cœur d'intenses recherches.

Originellement tournée vers le design optique, la communauté scientifique des couches minces pour l'optique oriente de plus en plus ses recherches vers l'obtention de nouveaux matériaux hybrides afin de pouvoir concevoir des filtres optiques plus durables. En effet, l'avènement de matériaux hybrides offrant une large gamme de propriétés mécaniques permettra d'allier conception optique et conception mécanique lors de design de filtre interférentiel. Si cette prouesse ne peut être obtenue sans l'élaboration de nouveaux matériaux, elle ne saurait être atteinte sans le développement de méthodologies adéquates servant à guider le design dans le choix de ces matériaux ainsi que dans leur arrangement au sein du filtre. C'est exactement dans ce cadre qu'ont débuté au sein du LaRFIS les recherches sur les matériaux hybrides déposés par IBACVD (Ion Beam Assisted Chemical Vapor Deposition) dans lesquelles s'inscrivent les travaux présentés dans cette thèse. Ainsi, l'objectif principal des travaux réalisés au cours de ce doctorat s'oriente vers la caractérisation tribomécanique des couches minces pour l'optique ophtalmique. Ce domaine de recherche implique en lui-même deux contraintes majeures, le dépôt de couches très minces et leur caractérisation à l'échelle nanométrique ainsi que l'utilisation de substrat plastique.

Dans la première étude, une nouvelle approche est proposée pour l'exécution et l'analyse de tests de rayure. Cette approche a nécessité le développement d'un accessoire spécial permettant l'observation *in situ* de la zone de contact durant le test. Deux polariseurs linéaires ont été ajoutés à un système optique constitué d'une caméra CCD et d'un objectif à longue distance de travail. Ils permettent de visualiser le champ de contrainte dans le plan de l'échantillon grâce

au principe de photoélasticimétrie si les substrats sont biréfringents sous contrainte. Cette nouvelle configuration a permis de mettre en évidence différents mécanismes d'endommagement et ce notamment grâce à l'implémentation d'un nouveau mode de rayure, la rayure à charge décroissante. Ce mode améliore considérablement la reproductibilité des résultats puisque moins tributaire des défauts inhérents à tout matériau et présents à la surface des échantillons.

Pour prouver le concept, cette méthodologie a ensuite été appliquée à des couches minces optiques de  $\text{TiO}_2$  déposées par évaporation sous vide. Afin d'étudier l'influence des contraintes internes sur les modes de défaillance en rayure, les couches de  $\text{TiO}_2$  ont été déposées en utilisant différents niveaux d'assistance ionique. Les couches ainsi obtenues présentent des degrés de contrainte interne distincts variant de la tension à la compression. Les modes d'endommagement observés en rayure à charge progressive et en rayure à charge décroissante ont ensuite été reliés au type de contrainte mis en jeu grâce à l'analyse des charges critiques en fonction des contraintes internes. Une contrainte limite a alors pu être définie et calculée pour le mode de sollicitation en tension.

Dans la deuxième étude, une approche innovante d'usure *in situ* en temps réel à la nanoéchelle est proposée. Alors que l'analyse d'un test de nano-usure classique ne s'effectue qu'à partir d'une seule image topographique réalisée après le test, l'approche proposée consiste à analyser chaque passe du test grâce à l'enregistrement de toutes les images produites. L'utilisation d'un transducteur à 2 dimensions permet alors d'enregistrer les images topographiques mais aussi les images en coefficient de friction en chaque point de la zone étudiée ainsi qu'à chaque passe. L'historique complet de l'usure peut alors être étudié en termes d'évolution de topographie mais aussi de variation de coefficient de friction. Cette méthode permet donc de connaître la chronologie des événements et de repérer les mécanismes d'usure ayant lieu à l'échelle nanométrique. Bien qu'elle soit présentée pour une couche de  $\text{SiO}_2$  évaporée sur un substrat plastique, cette méthode peut être généralisée pour un plus grand nombre de systèmes tribologiques.

Enfin, la troisième et dernière étude présente un nouveau matériau à bas indice de réfraction. C'est un matériau composite et hybride constitué d'un empilement organique-inorganique de fines couches de  $\text{SiO}_2$  et de fines couches de  $\text{SiOCH}$ . La partie minérale inorganique est obtenue par évaporation de silice alors que la partie hybride organique est

obtenue par décomposition d'un précurseur gazeux à l'aide d'un canon à ions de type Kaufman. Les propriétés optiques et les propriétés tribomécaniques de ce nouveau matériau sont étudiées en fonction de la période de structuration de l'empilement et sont comparées aux propriétés des constituants de base. Les propriétés optiques ont été étudiées par ellipsométrie UV-visible ainsi que par ellipsométrie infrarouge. Les propriétés mécaniques ont été caractérisées par nanoindentation et les propriétés tribologiques à l'aide des deux nouvelles approches exposées plus haut. Il apparaît de cette étude que le choix de la période s'avère utile à l'ajustement de la reprise en eau ainsi qu'à l'ajustement des propriétés mécaniques des revêtements bas indice de réfraction. De plus, la période dans la couche entraîne une certaine amélioration de la résistance à la rayure des couches optiques sur substrat plastique. Les propriétés optiques du  $\text{SiO}_2$  et du  $\text{SiOCH}$  étant très similaires, ces couches nanolaminées peuvent donc aisément remplacer les couches monolithiques de  $\text{SiO}_2$  des antireflets sur substrat plastique.

La compréhension du comportement tribologique de ces nouveaux revêtements n'a été possible que par l'application des deux nouvelles méthodologies de caractérisation tribologique *in situ* développées au cours de ces travaux de doctorat. Ces méthodologies ont mis en évidence le rôle des défauts dans l'initiation de la délamination des revêtements optiques ainsi que l'utilité d'une gestion améliorée des interfaces au sein des architectures laminées pour améliorer leur résistance à l'usure.

## ABSTRACT

For many people suffering from a visual disorder, wearing glasses is the simplest solution as it allows for an easy correction of primary visual deficits such as myopia, hyperopia, and presbyopia. Improvements and technological advancements of eyeglasses are therefore of great interest. To address this, ophthalmic lens manufacturers require an increased effort and imagination to implement solutions that improve visual acuity as well as comfort. In this context, the engineering of thin films, surfaces and interfaces are very important for providing innovative sustainable solutions. In particular, further developments of anti-reflective coatings attract intense research.

Originally, the interest of the scientific community of optical thin films was principally devoted to optical design. However, nowadays more and more researchers are focusing on the development of new hybrid materials in order to design more durable optical filters. Hybrid layers represent a great opportunity for the optical thin film community. Indeed, the advent of these hybrid materials, having a wide range of mechanical properties, will allow one to combine optical design and mechanical design in a sole interference filter. Complementary to the advances in new materials is the development of new, appropriate, methodologies to guide design in choosing these materials and implementing them within the filter. It is in this context that research on hybrid materials deposited by IBACVD (Ion beam assisted chemical vapor deposition) began, a few years ago, within LaRFIS. The previous work on hybrid materials represents the background for the work performed during this thesis. Indeed, the main objective of the work of this PhD is focused on the tribomechanical characterization of thin films for ophthalmic optics. This research area consists of three major constituents: the deposition of very thin layers, their characterization at the nanoscale, and the use of plastic substrates.

In the first study, a new approach is proposed for performing and analysing scratch tests. This approach has required the development of a special setup allowing for *in situ* observation of the contact area during the test. Two linear polarizers have been added to an optical system consisting of a CCD camera and a long working distance microscope objective. They allow one to visualize the in-plane stress field in the sample while benefiting from the principle of photoelasticimetry if the substrates are birefringent under stress. This new configuration allowed us to discern different failure mechanisms, in particular through the implementation of a new

“decreasing load” scratch mode. This mode significantly improves the reproducibility of the results since it is less dependent upon the inherent defects present at the surface of the samples.

This new approach was then applied to optical  $\text{TiO}_2$  thin films deposited by vacuum evaporation. To study the influence of internal stress on the failure modes of a scratch test,  $\text{TiO}_2$  layers were deposited using different levels of ion assistance. The resulting layers exhibited different degrees of internal stress, varying from tensile to compressive. The failure modes observed in progressive load scratch mode and in decreasing load scratch mode were then related to the type of stress involved via the analysis of the critical loads as a function of internal stress. An ultimate yield stress was then determined and calculated for the tensile stress mode.

In the second study, a new *in situ* real-time approach to wear at the nanoscale is proposed. While a classical nanowear test analysis is based on a single topographic image made after the test, the proposed new method consists of analyzing each pass of the test. This is made possible by recording all images produced during testing. The use of a 2-dimensional transducer allows one to record the topographic images as well as the friction coefficient images, at every point of the studied area, and for every pass. The complete history of wear can thus be reconstructed and studied in terms of topographical evolution but also in terms of the friction coefficient variations. This method permits one to assess the timeline of events and allows for the identification of wear mechanisms occurring at the nanoscale. Although presented for a  $\text{SiO}_2$  layer evaporated on a plastic substrate, this method can be generalized to a broad range of tribological systems.

The third study presents a new low-refractive-index material. It is a composite hybrid material comprising a stack of thin inorganic ( $\text{SiO}_2$ ) layers and thin organic ( $\text{SiOCH}$ ) layers. The inorganic (mineral) component is obtained by evaporation of silica while the hybrid organic portion is obtained by the decomposition of a gaseous precursor using an end-Hall ion gun. The optical and tribomechanical properties of this new material were studied as a function of the nanolaminate period and are compared with the properties of the basic constituents. The optical properties were studied by UV-visible and IR ellipsometry. The mechanical properties were characterized by nanoindentation, and the tribological behavior was assessed using the two methods described in the first two parts of this thesis. It appears that the choice of the period is a key parameter suitable for adjusting the water uptake and for the adjustment of the mechanical characteristics of the coating. In addition, optimization of the organic/inorganic period in the

coating can be successfully used for the improvement in the scratch resistance of optical coatings on plastic substrates. The optical properties of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiOCH}$  being very similar, these nanolaminates can therefore easily replace the monolithic  $\text{SiO}_2$  layers of antireflection stacks on plastic substrates.

The understanding of the tribological behavior of these new coatings was possible only by applying the two new *in situ* tribological characterization methodologies developed during this PhD work. These methodologies have highlighted the role of defects in the initiation of the delamination of optical coatings as well as the utility of an improved management of the interfaces within the laminated architectures in order to improve their resistance to wear.



## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT .....	IX
TABLE DES MATIÈRES .....	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVI
LISTE DES FIGURES .....	XVII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XXIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Les enjeux sociaux et économiques .....	3
1.2 Le verre ophtalmique .....	6
1.2.1 La couche anti-rayures .....	6
1.2.2 L'empilement antireflet.....	7
1.3 La problématique.....	9
1.4 Les solutions envisagées .....	11
1.5 Objectifs de la thèse .....	14
1.6 Organisation de la thèse .....	14
CHAPITRE 2 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE .....	16
2.1 Dépôt sous vide des couches minces optiques .....	16
2.1.1 Germination et croissance des couches .....	16
2.1.2 Morphologie des dépôts sous vide .....	19
2.1.3 Microstructure des couches minces par ingénierie de surface .....	23
2.2 Propriétés mécaniques des matériaux .....	25

2.2.1 Comportement mécanique des matériaux isotropes : de la déformation élastoplastique à la rupture .....	25
2.2.2 Comportement mécanique des surfaces .....	28
2.3 Comportement tribologique .....	37
2.3.1 Le frottement .....	38
2.3.2 L'usure par frottement.....	40
2.3.3 Tribologie des couches minces et notion de contact à aspérité unique .....	43
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	50
3.1 La fabrication des couches .....	50
3.1.1 Le bâti de dépôt.....	50
3.1.2 Dépôt des couches de SiOCH .....	55
3.2 Caractérisation optique des revêtements .....	56
3.2.1 Caractérisation des propriétés optiques par ellipsométrie UV-visible .....	56
3.2.2 Caractérisation chimique par ellipsométrie spectroscopique infrarouge .....	58
3.3 Caractérisations mécaniques des revêtements.....	59
3.3.1 Mesure des contraintes internes .....	59
3.3.2 Mesure des propriétés mécaniques par nanoindentation.....	61
3.4 Caractérisations tribologiques .....	64
3.4.1 Test de rayure <i>in situ</i> .....	64
3.4.2 Test de nano-usure .....	66
CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : INFLUENCE OF INTERNAL STRESS IN OPTICAL THIN FILMS ON THEIR FAILURE MODES ASSESSED BY <i>IN SITU</i> REAL-TIME SCRATCH ANALYSIS .....	68
4.1 Introduction .....	69
4.2 Experimental methodology .....	70

4.2.1	Sample preparation.....	70
4.2.2	Sample characterization .....	71
4.2.3	Scratch behavior assessment .....	73
4.3	Results .....	77
4.3.1	Thin film properties.....	77
4.3.2	Scratch results .....	79
4.4	Discussion .....	85
4.4.1	Scratch failure analysis.....	85
4.4.2	Mechanical properties and failure modes vs. stress .....	88
4.5	Conclusion.....	95
CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : <i>IN SITU</i> REAL TIME NANOWEAR TESTING METHOD OF OPTICAL FUNCTIONAL THIN FILMS .....		97
5.1	Introduction .....	98
5.2	Experimental methodology .....	100
5.2.1	Material preparation .....	100
5.2.2	Nanotribology characterization .....	101
5.3	Results and discussion.....	104
5.3.1	Conventional post-mortem nanowear test analysis .....	104
5.3.2	<i>In situ</i> analysis of 2D topographical images .....	106
5.3.3	Pixel by pixel <i>in situ</i> real time analysis of the worn depth .....	109
5.3.4	Post-mortem vs. <i>in situ</i> nanowear analysis .....	114
5.4	Conclusion.....	115
CHAPITRE 6 ARTICLE 3 : HYBRID ORGANIC/INORGANIC NANOLAMINATE STRUCTURES WITH ENHANCED TRIBO-MECHANICAL PROPERTIES FOR OPTICAL APPLICATIONS .....		116

6.1	Introduction .....	117
6.2	Experimental methodology .....	118
6.2.1	Sample preparation.....	118
6.2.2	Optical characterization.....	120
6.2.3	Tribo-mechanical characterization .....	121
6.3	Results and discussion.....	123
6.3.1	Optical properties .....	123
6.3.2	Tribo-mechanical properties .....	130
6.4	Conclusion.....	137
CHAPITRE 7 CONCLUSION, DISCUSSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS		139
7.1	Résultats principaux .....	139
7.2	Discussion générale.....	143
7.3	Perspectives .....	145
7.3.1	Perspective et méthodologie.....	146
7.3.2	Perspective et matériaux.....	147
RÉFÉRENCES .....		149

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Liste des publications soumises dans des revues à comité de lecture .....	15
Table 5.1: Mechanical properties of the different materials measured by nanoindentation. ....	101
Table 5.2: Main stages of the wear process of the 200nm SiO <sub>2</sub> thin film system determined using the <i>in situ</i> nanowear testing technique. ....	113
Table 6.1: Results of UV-VIS ellipsometric measurements (Note that the thickness values are rounded to nanometer precision) .....	127

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Représentation schématique a) d'un œil myope dit trop long et b) d'un œil hypermétrope dit trop court.....	3
Figure 1.2 : Vue schématique en coupe d'un verre ophtalmique représentant le substrat et les différentes fonctionnalités apportées par les dépôts de couches minces [12]. ....	5
Figure 1.3 : Gênes occasionnées par les reflets à la surface des verres : a) effet miroir, b) création d'images parasites. Effet de l'ajout d'un antireflet sur ces deux phénomènes c) réduction des reflets à la surface du verre, d) amoindrissement des images parasites (adapté de [19] et de [20]).....	7
Figure 1.4 : Empilement antireflet basé sur un système trois couches. ....	8
Figure 1.5 : Images des principales défaillances observées sur les verres de lunettes, a) dues à un excès de température, b) dues au procédé de taillage des verres, c) suite à des rayures excessives, d) liées à des pertes d'adhérence (adapté de [27]).....	11
Figure 1.6 : Boucle de rétroaction pour le développement de couches minces. ....	12
Figure 2.1 : Schéma des énergies mises en jeu lors de la nucléation et de la croissance des germes à la surface des échantillons (adapté de [32]) .....	17
Figure 2.2 : Principaux modes de croissance des couches minces,.....	18
Figure 2.3 : Morphologie des dépôts réalisés par PVD a) modèle de zone de structure Movchan et b) Demchishin (adapté de [42]) modèle de zone de structure de Thornton (adapté de [43]).	20
Figure 2.4 : Modèle de structure de zone proposé par a) Messier et al.[44] et b) Anders [45].....	21
Figure 2.5 : Représentation schématique des différents processus ayant lieu lors de l'impact d'un ion énergétique sur une surface pendant le dépôt d'un revêtement (adapté de [49]).....	22
Figure 2.6 : Morphologies des dépôts par canon à électron obtenues par simulation : a) sans assistance ionique, b) et c) influence de l'énergie des ions incidents pour des énergies de 10 eV et 75 eV respectivement, d) et e), effet du ratio du flux d'ions sur le flux de vapeur pour des ratios de 0.04 et 0.16 respectivement (adapté de [50]). ....	23

Figure 2.7 : Illustration des différentes architectures obtenues par ingénierie des surfaces : a) représentations schématiques, b) images MEB (adapté de [60]).	24
Figure 2.8 : Évolution de la dureté en fonction de la taille des grains (adapté de [64]).	25
Figure 2.9 : Représentation schématique de lois de comportement d'un matériau ductile et d'un matériau fragile sous sollicitation uniaxiale en traction (adapté [65]).	26
Figure 2.10 : Différents modes d'ouverture de fissure (adapté de [66]).	27
Figure 2.11 : Courbes de charge et de décharge extraites de tests de nanoindentation instrumentée.	29
Figure 2.12 : a)représentation schématique de l'aire de contact projetée (adapté de [75]) et b) illustration de la déformation d'une surface indentée (en charge et hors charge).	31
Figure 2.13 : Exemple de délamination en corde de téléphone d'une couche mince déposée sur substrat de verre.	34
Figure 2.14 : Schéma des notions de a) surface de contact apparente et de b) surface réelle de contact.	39
Figure 2.15 : Schéma de a) l'usure par adhésion, transfert de matériaux puis création de débris, b) l'usure abrasive à 2 et à 3 corps, c) l'usure par fatigue superficielle par propagation de microfissures sous la surface jusqu'à création de débris par écaillage.	42
Figure 2.16 : Aspect multiéchelle et aspect multiphénomène de la tribologie : transformation micro et macro mécanique, transfert de matière, évolution tribochimique du contact, changement des liens chimiques [114].	43
Figure 2.17 : Schéma des douze types de contact regroupés en huit mécanismes d'usure en tribologie des couches minces [115].	44
Figure 2.18 : a) Régime de déformation et modes de défaillance de couches minces sur polymère lors d'un test de rayure de 0 à 10 N sur une distance de 10 cm avec une pointe de diamètre 200 $\mu\text{m}$ . b) Différents modes de défaillance de revêtements répertoriés lors de test de rayure [131].	47
Figure 2.19 : Schéma d'un tribomètre pion sur plan avec système d'observation du contact à travers l'échantillon [139].	49

Figure 3.1 : Photographie de l'intérieur de la chambre de dépôt. ....	51
Figure 3.2 : Photographie du porte-échantillon.....	52
Figure 3.3 :a) photographie du canon à électrons Leybold HPE6 utilisé pour les dépôts de $\text{TiO}_2$ et de $\text{SiO}_2$ et b) schéma de principe du canon. ....	52
Figure 3.4 : a) photographie et b) schéma de principe d'un canon à ions à effet Hall.....	54
Figure 3.5 : Molécule OMCTS utilisée pour le dépôt de couches minces de $\text{SiOCH}$ . ....	55
Figure 3.6 : Schéma de la réflexion de la lumière sur une surface idéale. ....	56
Figure 3.7 : Schéma des différents modes de vibration moléculaire. ....	59
Figure 3.8 : Représentation schématique de l'effet des contraintes mécaniques dans les couches minces sur la courbure de l'ensemble couche mince/substrat.....	60
Figure 3.9 : Principe de fonctionnement du kSA-MOS. ....	61
Figure 3.10 : Fonction de chargement utilisée pour la calibration de la complaisance de la machine, pour la calibration de la pointe diamant ainsi que pour la caractérisation des échantillons.....	63
Figure 3.11 : a) Photographie de l'appareil de rayure placé dans une chambre environnementale avec système d'observation <i>in situ</i> , b) Photographie du porte-échantillon conçu pour l'observation <i>in situ</i> des rayures (Crédits photo : Bill Baloukas). ....	65
Figure 3.12 : a) Image issue d'une vidéo de rayure <i>in situ</i> illustrant la détection automatique du contact (cercle vert). Les signaux RGB seront analysés sur l'axe y. b) Signal vert sur l'axe y en fonction de la position en pixel. Les positions <i>P1</i> et <i>P2</i> définissent les bords du contact.....	66
Figure 3.13 : Exemple d'image topographique obtenue à la fin d'un test de nano-usure.....	67
Figure 4.1: a) schematic representation of the <i>in situ</i> real-time scratch tester, b) illustrations of the possible configurations for different scratch experiments. ....	74
Figure 4.2: Selected frames from a scratch video illustrating the contact area detection procedure. The inset represents a zoomed-in view of the contact area while the green circles indicate the automatically detected contact area.....	76



- Figure 4.3: Evolution of the coating's properties as a function of the ion source voltage: a) refractive index, b) hardness and reduced modulus, and c) internal stress. ....78
- Figure 4.4: Average evolution of the COF and  $P_c$  values as a function of the applied load: a) COF of sample deposited at 200 V, b) COF for all samples, c)  $P_c$  for sample deposited at 200 V, b)  $P_c$  for all samples. Insets in a) and c) represent the evolution of COF and  $P_c$  during each repetition. Insets in b) and d) represent the average evolution of COF and  $P_c$  over the four repetitions for each sample.....80
- Figure 4.5: Schematic representation of the scratch process. ....81
- Figure 4.6: Video frames (blue channel converted in gray scale) showing fringe multiplication in front of the tip during a scratch test in the reverse sequence: a) at the end of the loading phase, b) at the onset of the sliding motion. The numbers represent the order of interference of the isochromatic fringes.....82
- Figure 4.7: Evolution of the mean in-plane maximum shear stress during a reverse sequence test as a function of the distance to the center of the contact at the end of the loading phase (red), and at the beginning of the sliding phase (blue). In both cases the applied load was 30 N...83
- Figure 4.8: *Post mortem* scratch panorama sequences in a) forward sequence; b) reverse sequence. a1.1 to a3.1 and b1.1 to b3.1 present a zoomed-in view of the different failure modes while a1.2 to a3.2 and b1.2 to b3.2 are *in situ* pictures of the same failure modes. ....87
- Figure 4.9: Delamination process (Lc2) during a forward sequence scratch test using through-substrate *in situ* observation. Insets represent a zoomed-in view of a pre-existing defect at the origin of the fracture of the coating.....88
- Figure 4.10: Evolution of the reduced modulus and the hardness as a function of the internal stress in the  $\text{TiO}_2$  films.....89
- Figure 4.11: Evolution of the critical loads as a function of residual stress for, a) Lc1 Fwd, Lc1Fwd corrected, Lc1 Rvs and Lc1 Rvs corrected (the black line is a linear fit on the corrected values), b) Lc2 Fwd, c) Lc2 Rvs, and d) Evolution of the number of segments in the delaminated part of the coating in front of the tip as a function of the film stress,  $\sigma_r$ .....91
- Figure 4.12: *in situ* pictures of Lc1 in a) forward sequence and in b) reverse sequence showing the offset between Lc1 recorded in a *post mortem* observation and Lc1 recorded *in situ*.....93

Figure 4.13: Schematic representation of the characteristic lengths $l$ and $d$ used for the calculation of the applied strain using Equation 4.19.....	94
Figure 4.14: Schematic representation of the link between the failure modes and coating internal stresses.....	95
Figure 5.1: Proposed classification of nanotribological testing methods (Sections relevant to the proposed methodology are presented in bold). ....	99
Figure 5.2: Indentation load-displacement curves of an evaporated $\text{SiO}_2$ film (200 nm thick) on a CR39 substrate using a cono-spherical tip. The inset represents the indentation using a 500 $\mu\text{N}$ maximum load.....	102
Figure 5.3: a) Post-mortem 20 x 20 $\mu\text{m}^2$ 3D scan of the 10 x 10 $\mu\text{m}^2$ worn surface after 500 cycles, b) 2D topographical profile along the dashed line indicated on the 3D view. ....	105
Figure 5.4: SEM image of the indenter tip after the nanowear test. ....	106
Figure 5.5: Evolution of the surface topography during the nanowear test after different numbers of cycles, with P1 the double circled pixel, P2 dashed circled pixel, and X the reference point.....	108
Figure 5.6: Evolution of the topography along the dashed line of Figure 5.5 during the nanowear test for the same number of cycles as in Figure 5.5f to Figure 5.5o. $z$ indicates the depth from the surface, and $x$ the width around the worn area. ....	108
Figure 5.7: Evolution of the topography and the friction coefficient during the nanowear test as a function of cycle number for: a) P1, b) the average of the whole worn area $\langle A \rangle$ , and c) P2. ....	112
Figure 5.8: Diagram of the evolution of the wear depth as a function of the cycle number. ....	114
Figure 6.1: Schematic illustration of the different nanolaminate structures fabricated in this study. $t_b$ represents the thickness of the $\text{SiO}_2/\text{SiOCH}$ bilayer.....	119
Figure 6.2: Evolution of the refractive index and the extinction coefficient as a function of wavelength in the visible range for monolithic and nanolaminate films. ....	124

- Figure 6.3: Comparison of the fit error and the total film thickness obtained from EMA and LAM optical models: a) Mean square error as a function of bilayer thickness; b) Total film thickness of the four nanolaminate samples.....126
- Figure 6.4: Imaginary part of the dielectric function obtained by IR-VASE for monolithic  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiOCH}$  coatings and for  $\text{SiO}_2/\text{SiOCH}$  nanolaminate structures with different  $t_b$  values. In the case of the nanolaminates, only  $\epsilon_2$  spectra of the inorganic sublayers are displayed, while  $\epsilon_2$  of the hybrid sublayers was kept constant. Spectra in b) are shifted for clarity.....128
- Figure 6.5: Evolution of the Young's modulus and of the hardness as a function of the bilayers thickness in the coating. ....131
- Figure 6.6: Evolution of the elastic recovery as a function of the H/E ratio for the base materials and for the laminate coatings. The grey point represents the calculated average of a 50%/50% mix of the two base materials. ....132
- Figure 6.7: Scratch test sequence of the 4 bilayer structure: a) Post mortem scratch panorama sequence; b), c), and d) represent a zoomed in view of the different failure modes (Lc1, Lc2 and segmentation, respectively), while e), f) and g) are the in situ pictures of the same failure modes. ....134
- Figure 6.8: Scratch test characteristics as a function of the bilayer thickness expressed in terms of a) Lc1, b) Lc2, and c) number of segments.....135
- Figure 6.9: Nanowear results for the  $\text{SiO}_2$  film, the 20 nm bilayer nanolaminate films, and for the  $\text{SiOCH}$  coating: a) Evolution of the COF during the nanowear test, b) topographical images of the worn area after testing, and c) profile of the worn area in the middle of the wear track. ....137
- Figure 7.1 : a) Schéma d'un empilement antireflet au design optomécanique et b) profil de module associé. ....148

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

### Abbreviations

AFM	Atomic force microscope
ASTM	American society for testing and materials
CCD	Charge coupled device
COF	Coefficient of friction
CR39	Columbia resin #39
CVD	Chemical vapor deposition
DC	Direct current
EMA	Effective medium approximation
FM	Frank-Van der Merwe
fps	Frame per second
FQRNT	Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies
FTIRS	Fourier transform infrared spectroscopy
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
HiPIMS	High-power impulse magnetron sputtering
HMDSO	Hexamethyldisiloxane
IAD	Ion beam assisted deposition
IBACVD	Ion beam assisted chemical vapor deposition
IPC	Ion beam pre-cleaning
IR	Infrarouge
IR-VASE	Infrared variable angle spectroscopic ellipsometry
ISO	International organization for standardization

LaRFIS	Laboratoire des revêtements fonctionnels et ingénierie des surfaces
LFM	Lateral force microscopy
MEB	Microscope électronique à balayage
MEMS	Microelectromechanical systems
MET	Microscope électronique en transmission
MIC-CSE	Multisectorial industrial research chair in coatings and surface engineering
MSE	Mean squared error
MST	Micro scratch tester
NSERC	Natural sciences and engineering research council of Canada
OMCTS	Octamethylcyclotetrasiloxan
OSG	Organosilicate glass
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition
PVD	Physical vapor deposition
QCM	Quartz crystal microbalance
R, G, B	Red, Green, Blue
RF	Radio fréquence
SFA	Surface force apparatus
SK	Stranski-Krastanov
SPM	Scanning probe microscopy
TI	Tribo indenteur
US	United States
UV	Ultraviolet
UV-VIS	Ultraviolet–visible
VW	Volmer-Weber

## Symboles

$\langle A \rangle$	Moyenne sur la surface usée
1D	Une dimension
2D	Deux dimensions
3D	Trois dimensions
$a$	Rayon des pores
$A_0, A_1, A_2, \text{ etc.}$	Coefficients d'ajustement pour la fonction d'aire de l'indenteur
$A_c$	Aire de contact projetée
$a_c$	Rayon de l'aire de contact projetée
$A_{c/n}$	Aire de contact pour un atome
$b$	Nombre de bicouches
$C$	Coefficient de photoélasticité
$C_1$	Coefficient de photoélasticité sur l'axe 1
$C_2$	Coefficient de photoélasticité sur l'axe 2
$C_{ind}$	Facteur de contrainte de l'indentation
$C_{o\&p}$	1 <sup>er</sup> coefficient d'ajustement de la méthode Oliver & Pharr
$d$	Longueur avant déformation
$d_g$	Taille des grains
$E$	Module d'Young
$e$	Épaisseur du substrat
$E^*$	Énergie normalisée par particule incidente
$E_{eff}$	Module effectif
$E_f$	Module du film
$E_i$	Module de l'indenteur

$E_{pi}$	Champ électrique incident dans le plan d'incidence
$E_{pr}$	Champ électrique réfléchi dans le plan d'incidence
$E_r$	Module réduit
$E_s$	Module de l'échantillon
$E_s$	Module d'Young du substrat
$E_{si}$	Champ électrique incident dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence
$E_{sr}$	Champ électrique réfléchi dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence
$F$	Force électrostatique exercée par les dipôles à la surface des pores
$F_t$	Force tangentielle
$F_n$	Force normale
$H$	Dureté
$h$	Déplacement de l'indenteur
$h_c$	Hauteur de contact
$H_i$	Dureté intrinsèque
$h_{ind}$	Épaisseur individuelle des couches
$h_{max}$	Déplacement maximal de l'indenteur
$h_{o\&p}$	2° coefficient d'ajustement de la méthode Oliver & Pharr
$h_r$	Profondeur résiduelle
$h_s$	Hauteur de la déflexion de la surface (sink-in)
$I_a$	Courant d'anode
$I_{max}$	Intensité maximale
$I_{min}$	Intensité minimale
$I_{seuil}$	Intensité seuil
$k$	Coefficient d'extinction

$K$	Coefficient d'usure
$k_{ab}$	Coefficient d'usure par abrasion
$k_{adh}$	Coefficient d'usure par adhésion
$k_{at}$	Coefficient d'usure à l'échelle atomique
$k_b$	Constante de Boltzmann
$K_C$	Résistance à la propagation de fissure
$k_{ep}$	Coefficient d'usure élastoplastique
$k_{H\&P}$	Constante de Hall-Petch
$K_{IC}$	Résistance à la propagation de fissure en Mode I
$K_{IIC}$	Résistance à la propagation de fissure en Mode II
$K_{IIIC}$	Résistance à la propagation de fissure en Mode III
$L$	Distance parcourue
$l$	Longueur après déformation
$Lc1$	Charge critique 1
$Lc1\ Rvs$	Charge critique 1 en mode de rayure en déchargement
$Lc1\ Std$	Charge critique 1 en mode de rayure en chargement
$Lc2$	Charge critique 2
$Lc2\ Rvs$	Charge critique 2 en mode de rayure en déchargement
$Lc2\ Std$	Charge critique 2 en mode de rayure en chargement
$Lc3$	Charge critique 3
$Lc3\ Rvs$	Charge critique 3 en mode de rayure en déchargement
$m$	Ordre d'interférence
$m_{O\&P}$	3° coefficient 3 d'ajustement de la méthode Oliver & Pharr
$n$	Indice de réfraction



$n_1$	Indice de réfraction sur l'axe de contrainte principale 1
$n_2$	Indice de réfraction sur l'axe de contrainte principale 2
$n_{mol}$	Nombre de molécules polaires absorbées
$P$	Charge appliquée
$p$	Polarisation dans le plan d'incidence
$P1$	Pixel 1 de la détection du contact
$P2$	Pixel 2 de la détection du contact
$P_c$	Pression de contact
$P_{contact}$	Charge à laquelle le contact est détecté
$P_{max}$	Charge maximale appliquée
$r$	Rayon du germe
$R$	Rendement d'indentation ou recouvrement élastique
$R_f$	Rayon de courbure final
$R_i$	Rayon de courbure initial
$R_p$	Rayon de la pointe
$r_p$	Coefficient de réflexion pour la polarisation parallèle au plan d'incidence
$r_s$	Coefficient de réflexion pour la polarisation perpendiculaire au plan d'incidence
$S$	Raideur
$s$	Polarisation perpendiculaire au plan d'incidence
$T$	Température
$T^*$	Température du substrat généralisée du modèle de Anders
$T_0$	Température de dépôt
$t_0, t_1, t_2, t_3, t_4$	Temps définissant les segments de la fonction de chargement d'une indentation
$t_f$	Épaisseur de la couche

$T_m$	Température de fusion du substrat
$T_{mes}$	Température lors des mesures de contrainte
$T_s$	Température du substrat
$t_s$	Épaisseur du substrat
$T_{seuil}$	Seuil pour la détection du contact
$V$	Volume enlevé/usé
$V_a$	Anode voltage
$V_{at}$	Volume atomique
$V_s$	Vitesse de la pointe
$W_{adh}$	Énergie d'adhésion
$W_e$	Énergie élastique
$W_p$	Énergie plastique
$W_t$	Énergie totale
$X$	Offset
$z$	Profondeur d'usure

## Symboles grecs

$\gamma$	Énergie de surface du germe
$\theta$	Angle de contact statique
$\mu$	Coefficient de friction
$\psi$	Angle ellipsométrique
$\alpha$	Demi-angle d'ouverture de la pointe
$\tau$	Contrainte maximale de cisaillement

$\lambda$	Longueur d'onde
$\delta$	Différence de marche
$\rho$	Rapport entre les coefficients $r_s$ et $r_p$ .
$\Phi_0$	Angle d'incidence
$\alpha_l$	Constante de proportionnalité
$\mu_a$	Coefficient de friction d'adhésion
$\gamma_c$	Énergie de surface de la couche
$\mu_c$	Coefficient de friction dû à la contrainte
$\mu_D$	Coefficient de friction dynamique
$\alpha_f$	Coefficient de dilatation thermique couche/film
$\Phi_l$	Angle de réfraction
$\mu_p$	Coefficient de friction dû à la déformation plastique
$\delta_p$	Changement de phase après réflexion pour la polarisation dans le plan d'incidence
$\gamma_s$	Énergie de surface du substrat
$\alpha_s$	Coefficient de dilatation thermique du substrat
$\mu_s$	Coefficient de friction statique
$\delta_s$	Changement de phase après réflexion pour la polarisation perpendiculaire au plan d'incidence
$\gamma_{sc}$	Énergie d'interface couche substrat
$\beta$	Moment dipolaire
$t_b$	Épaisseur de bicouche
$\Delta$	Angle ellipsométrique

$\Delta d$	Espacement des points
$\Delta E_{2D/3D}$	Différence d'énergie élastique stockée sous forme de contrainte
$\Delta G$	Énergie du germe
$\Delta G_v$	Énergie volumique du germe
$\Delta U$	Énergie d'activation de l'usure
$\varepsilon$	Déformation
$\varepsilon_1$	Constante diélectrique 1
$\varepsilon_2$	Constante diélectrique 2
$\varepsilon_{diel}$	Constante diélectrique
$\varepsilon_{ind}$	Déformation
$\varepsilon_{th}$	Déformation due aux contraintes thermiques
$\varepsilon_y$	Déformation à la contrainte ultime
$\eta$	Constant that depends on indenter geometry
$\lambda$	Longueur d'onde
$\nu$	Coefficient de Poisson
$\nu_f$	Coefficient de Poisson du film
$\nu_i$	Coefficient de Poisson du diamant
$\nu_s$	Coefficient de Poisson du substrat de l'échantillon
$\sigma$	Contrainte
$\sigma_1$	Contrainte axe 1
$\sigma_2$	Contrainte axe 2
$\sigma_{ex}$	Contrainte extrinsèque
$\sigma_f$	Contrainte dans le film
$\sigma_i$	Contrainte générée par l'indenteur

$\sigma_{int}$	Contrainte interne
$\sigma_{model}$	Contrainte critique pour le mode I de défaillance en rayure
$\sigma_r$	Contrainte résiduelle
$\sigma_T$	Contrainte totale
$\sigma_{th}$	Contrainte thermique
$\sigma_u$	Contrainte ultime
$\sigma_y$	Limite élastique
$\omega_0$	Facteur pré exponentiel de la loi d'Amontons

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### Préambule historique

Les premiers textes concernant les gênes liées aux troubles de la vision remontent à l'Antiquité avec Aristote (-384 à -322) qui évoqua dans son livre *Problemata* la myopie ainsi que la presbytie [1]. Plusieurs anecdotes suivent cet écrit notamment avec Pline (23 à 79) qui expliquait que Néron utilisait une émeraude pour regarder les combats de gladiateurs dans l'arène [2]. On ne sait toutefois pas si cette émeraude lui servait de protection contre le soleil ou si elle l'aidait à corriger sa vision. Si Sénèque (-4 à 65) évoque déjà le pouvoir grossissant de globes remplis d'eau pour observer des textes et des images, ce n'est qu'à la fin du XI<sup>e</sup> siècle qu'Alhazen (965 à 1039), considéré comme le père de l'optique moderne, expliqua pour la première fois cet effet de grossissement à l'aide de notions d'optique géométrique [1, 2]. Il ne mentionne toutefois pas l'utilisation de ces lentilles pour corriger les problèmes de vue.

L'origine des premières lunettes est encore inconnue. Plusieurs indices laissent penser aux historiens qu'elles ont fait leur apparition en Italie notamment dans les milieux monastiques aidant ainsi les moines à reproduire les divers écrits [3]. En 1299, Sandro di Popozo rapporte dans un traité nommé « Traité de conduite de la famille » : "Je suis si altéré par l'âge, que sans ces lentilles appelées lunettes, je ne serais plus capable de lire ou d'écrire. Elles ont été inventées récemment pour le bénéfice des pauvres gens âgés dont la vue est devenue mauvaise." [1]. À cette période, les lunettes sont encore peu répandues et réservées à une certaine élite : les individus lettrés.

Avec Gutenberg (1397-1468) et l'invention de l'imprimerie, la production de livres augmente de façon fulgurante et la démocratisation du livre entraîne avec elle la demande en lunettes. Au début, il n'y avait qu'un seul verre appelé monocle. Par la suite, le pince-nez comprenant deux verres fit son apparition puis vint le face-à-main qui permettait de tenir avec une tige les deux verres devant les yeux [4]. Il faut attendre la fin du XVIII<sup>e</sup> pour voir apparaître les montures telles que nous les connaissons aujourd'hui [3].

Si l'on exclut les travaux du 19<sup>e</sup> siècle de Joseph Von Fraunhofer (en 1817), Lord Rayleigh (en 1886) puis Harold Dennis Taylor (en 1891) mettant tous trois en évidence l'effet du vieillissement (naturel ou chimique) sur la réflectivité des lentilles d'instrumentation [5], il faut

attendre 1935 avec Alexander Smakula [6] puis John Strong [7] pour voir apparaître le premier traitement antireflet en couche mince basé sur l'optique interférentielle.

## 1.1 Les enjeux sociaux et économiques

Parmi nos cinq sens, la vue est celui que nous utilisons le plus et les problèmes de perceptions visuelles sont à l'origine de pertes économiques colossales évaluées à plus de 200 milliards de dollars US [8, 9]. La vision fait appel à deux organes : l'œil et le cerveau. L'œil agit à la manière d'un système de lentilles pour focaliser sur la rétine les rayons lumineux provenant des objets qui nous entourent. Le cerveau interprète ensuite les images ainsi formées en termes de couleur, de forme et autres caractéristiques.

Si l'image des objets ne se forme pas sur la rétine, mais en amont (myopie) ou en aval (hypermétropie) de celle-ci, la vision est floue (Figure 1.1). Dans certains cas, les défauts de vision sont naturellement corrigés par une adaptation de l'interprétation des images par le cerveau ou par une légère modification du plan focal de l'œil via des déformations imposées au cristallin. Lorsque ces deux méthodes ne suffisent pas ou ne suffisent plus (presbytie) à corriger la vue, il est nécessaire de porter des lunettes, des lentilles de contact ou encore de subir une opération des yeux par chirurgie au laser pour recouvrer une vision nette.

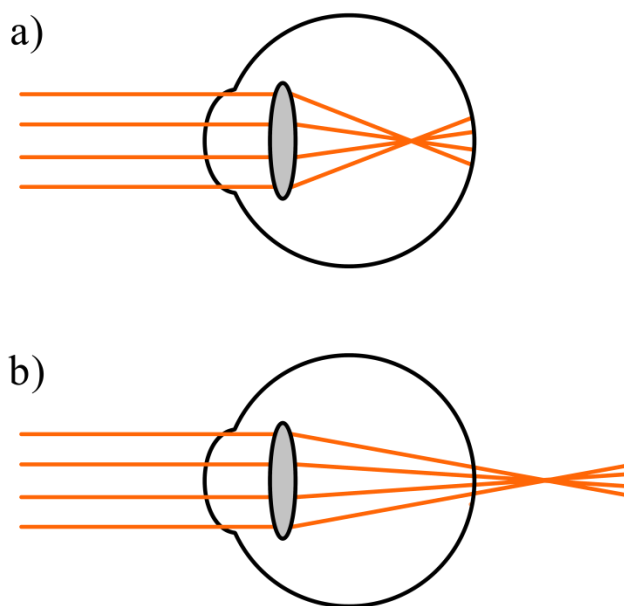


Figure 1.1 : Représentation schématique a) d'un œil myope dit trop long et b) d'un œil hypermétrope dit trop court.

La myopie et l'hypermétropie sont les deux déficiences visuelles les plus communes à travers le monde [10]. Cependant, avec une population mondiale vieillissante, la presbytie qui se



caractérise par une rigidification du cristallin et donc par une perte d'adaptabilité de la focale de l'œil, gagne du terrain. Toutes déficiences confondues, on évalue aujourd'hui le nombre d'individus sujets à des troubles de la vue à plus de 3 milliards, dont moins de la moitié a recours à un moyen de correction visuelle [10]. Parmi les méthodes de correction disponibles citées plus haut, le port de lunettes reste la méthode la plus accessible et la plus fréquemment employée. On estime qu'aujourd'hui, une personne sur cinq utilise des verres correcteurs.

Actuellement, on peut estimer que le marché mondial du verre ophtalmique s'élève à plus de 1000 millions de verres vendus par an [11] et plusieurs facteurs comme le nombre de porteurs potentiels (2 milliards de personnes) ainsi que le besoin grandissant en verres progressifs (vieillessement de la population mondiale) laissent présager une évolution constante des ventes. Enfin, comme la vue change continuellement, une correction n'est en moyenne valable que sur une durée de trois ans ce qui garantit une nécessité de renouvellement.

Bien que le marché des verres de lunettes soit colossal et en constante expansion, peu de fabricants se partagent le marché mondial. Il existe tout de même une forte concurrence qui pousse ces fabricants à être toujours plus innovants et à proposer des produits de haute qualité et de haute performance.

Les cinq principaux manufacturiers de verres ophtalmiques sont : BBGR (filiale du groupe Essilor), Carl Zeiss Vision, Essilor (numéro 1 mondial), Hoya et Rodenstock. Leurs investissements en recherche et développement se répartissent principalement sur deux secteurs. D'un côté, les recherches en design de surfaces optiques ont permis le développement des verres à simple foyer puis à double foyer pour enfin aboutir aux verres progressifs pour les presbytes. De l'autre côté, les recherches en matériaux ont mené au développement de couches minces, conférant au verre ses diverses fonctionnalités (antireflet, antistatique, antisalissure, ...), mais aussi aux verres de lunettes actuels en polymère.

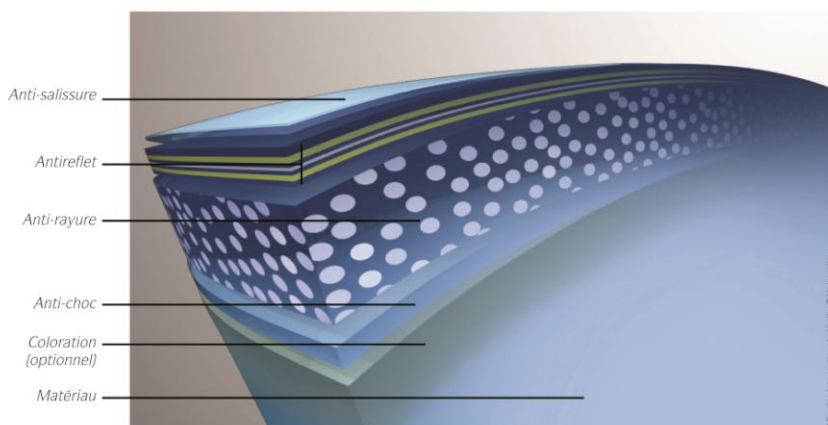


Figure 1.2 : Vue schématique en coupe d'un verre ophtalmique représentant le substrat et les différentes fonctionnalités apportées par les dépôts de couches minces [12].

Ainsi, en opposition aux premiers verres ophtalmiques en silice, dits « verres minéraux », il est apparu dans les années 1960 ce que l'on appelle le verre « organique », en polymère. Les polymères ont un comportement mécanique ductile et sont donc moins sujets à la rupture que les verres minéraux. On a ainsi pu réduire l'épaisseur des verres sans trop les fragiliser et voir apparaître les premiers verres amincis. Avec l'avènement des verres organiques, le confort des porteurs s'est bien amélioré, et ces derniers peuvent désormais avoir des verres moins épais, moins lourds, plus esthétiques et donc moins gênants à porter. Plus légers que leurs prédécesseurs, les verres polymères ont révolutionné le monde de la lunette et la tendance actuelle est à la substitution progressive des substrats de verres par des substrats polymériques [13]. Ces verres dits « organiques », représentent aujourd'hui la quasi-totalité des verres de lunettes vendus en Europe ou en Amérique du Nord.

S'il est moins sujet à la rupture que le verre minéral, le verre organique est toutefois très sensible à l'abrasion, et il a fallu développer un système pour le protéger. Le traitement anti-rayures fit son apparition. D'autres améliorations permettant d'ajouter des fonctionnalités ont suivi cette couche anti-rayures pour finalement aboutir à une structure optique complexe (couches hydrophobes, antireflets, antistatiques, photochromiques, polarisantes, etc.) [14]. En Figure 1.2, on trouve ainsi un schéma expliquant une des architectures que l'on peut trouver sur un verre organique. Toutes les améliorations apportées par les couches minces ont pour principal but d'augmenter les performances en transmission en limitant au maximum les pertes optiques liées à l'absorption, la diffusion ou encore la réflexion de la lumière. Ainsi, les deux principaux traitements de surface les plus répandus de nos jours sont l'anti-rayures et l'antireflet.

## 1.2 Le verre ophtalmique

### 1.2.1 La couche anti-rayures

Généralement de type sol-gel, la couche anti-rayures est déposée soit par la méthode de la tournette (*spin coating*) soit par la méthode du trempage (*dip coating*). Contrairement aux techniques de dépôt sous vide, ces deux techniques ne permettent pas de contrôler très précisément l'épaisseur des revêtements, mais sont très peu coûteuses et bien maîtrisées. Le *spin coating* consiste à déposer une couche mince par dépôt d'une solution sol-gel liquide sur un substrat en rotation. L'épaisseur de la couche dépendra principalement de la viscosité de la solution déposée et de la vitesse de rotation du substrat. Le *dip coating* consiste quant à lui à immerger le substrat dans un bain de sol-gel puis à le retirer lentement de ce bain. Il se forme alors en surface de l'échantillon une fine couche dont l'épaisseur dépend principalement de la viscosité de la solution et de la vitesse de remontée du substrat.

Notons que si les vitesses sont très importantes à contrôler pour les deux procédés exposés, il faut aussi parfaitement contrôler la composition des solutions, la température et l'humidité pendant les dépôts [15]. Une fois que la couche est formée sur le substrat, on effectue une polymérisation thermique afin de solidifier la couche. De plus en plus d'études se basent sur le développement de résines à polymérisation UV qui permettraient de réduire le temps de polymérisation [14]. Les couches anti-rayures déposées par sol-gel ont une épaisseur se situant autour de quelques micromètres. Le contrôle des épaisseurs n'est pas très important pour cette couche. On s'attachera surtout à contrôler l'indice de la couche qui devra être le plus proche possible de celui du substrat afin d'éviter l'observation de frange d'interférences. En production de masse, on préférera le *dip coating* qui permet un dépôt simultané sur les deux faces et sur une multitude de substrats.

Pour améliorer la résistance à la rayure on cherchera à augmenter l'adhérence des couches mais aussi à augmenter leur dureté. Les laques actuellement développées tendent de plus en plus à être composites et sont constituées d'une matrice de polymère contenant des nanoparticules minérales ou des nanotubes. La matrice de polymère confère à la couche une bonne élasticité alors que les particules minérales permettent d'en augmenter la dureté. Puisqu'il existe différents substrats, de différents indices, il faudra aussi adapter l'indice de la couche anti-rayures. L'incorporation de colloïdes de titane avec un cœur de silice ou des nanotubes est une des voies

engagées pour augmenter dureté et indice de réfraction de la couche anti-rayures [14, 16, 17]. Une amélioration concernant l'adhérence est décrite dans le brevet EP0518687A1 [18], elle consiste en l'insertion d'une autre couche de polymère entre le substrat et la couche anti-rayures. Cette couche relativement molle et élastique sert à absorber les contraintes contenues dans la couche anti-rayures et les chocs reçus par la surface du verre [14].

Si la détérioration de la transmission optique due à la diffusion de la lumière par les rayures est partiellement résolue avec l'application d'une couche anti-rayures, les pertes de lumière liées à la réflexion sont elles amoindries par un autre type de traitement en couches minces, le traitement antireflet.

### 1.2.2 L'empilement antireflet

L'une des autres pertes optiques que l'on rencontre est donc liée à la réflexion de la lumière à la surface des verres. Les calculs montrent que pour un verre d'indice 1,5, il y a 4% de réflexion par face, soit une perte de 8% de l'intensité lumineuse transmise. Cette réflexion engendre deux principaux problèmes (Figure 1.3). Le premier est un effet miroir visible par tous (Figure 1.3a). Il s'observe lorsque l'on est face au porteur de lunettes. Le deuxième se manifeste par un effet d'éblouissement ou de création d'images parasites dans le champ visuel du porteur (Figure 1.3b). La Figure 1.3c et la Figure 1.3d montrent l'influence d'un traitement antireflet sur ces deux phénomènes.

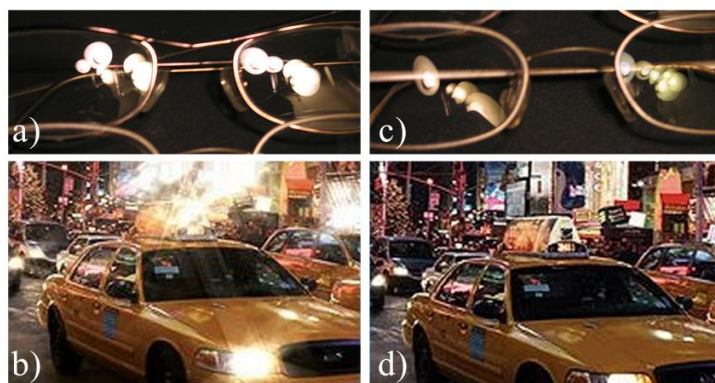


Figure 1.3 : Gênes occasionnées par les reflets à la surface des verres : a) effet miroir, b) création d'images parasites. Effet de l'ajout d'un antireflet sur ces deux phénomènes c) réduction des reflets à la surface du verre, d) amoindrissement des images parasites (adapté de [19] et de [20])

Pour remédier à ce problème, on dépose sur les deux surfaces du verre un empilement de couches minces qui par effet d'interférence annihile les reflets. Le système interférentiel le plus couramment utilisé est constitué de trois couches d'indice et d'épaisseur bien déterminés (Figure 1.4). La première couche, à l'interface avec l'air, est une couche de matériau bas indice, la silice par exemple, d'épaisseur  $\lambda/4$ . La deuxième couche est une couche haut indice d'épaisseur  $\lambda/2$ . La troisième couche est une couche moyen indice d'épaisseur  $\lambda/4$ . Ainsi, les épaisseurs des couches constituant l'antireflet sont généralement comprises entre 10 et 100 nm pour un antireflet agissant sur le spectre visible (380 nm à 780 nm).

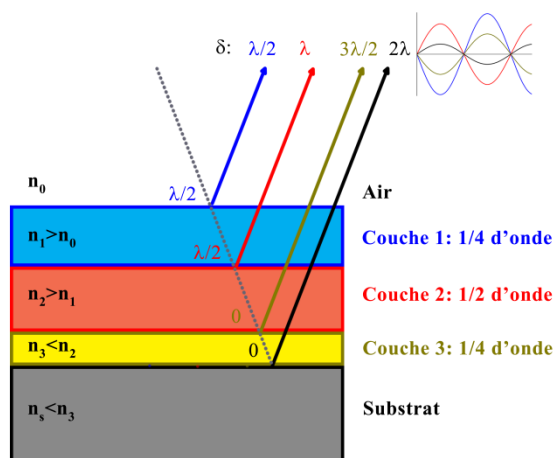


Figure 1.4 : Empilement antireflet basé sur un système trois couches.

En pratique ce système est le plus souvent constitué de seulement deux matériaux et la couche 3 (de matériau d'indice médian) est remplacée par une fine couche de matériau bas indice ( $n_1$ ) entourée par deux fines couches de matériau haut indice ( $n_2$ ) [14, 21]. Ce sous-ensemble forme ainsi une couche virtuellement de moyen indice dans la partie visible du spectre électromagnétique qui est la gamme de longueurs d'onde ciblée par les filtres antireflets pour les applications ophtalmiques. Afin de garantir la fonction optique désirée, les épaisseurs et les indices des couches empilées doivent être très bien contrôlés [14]. Ce contrôle n'est pas assez précis si l'on utilise une technique de dépôt sol-gel (comme celles utilisées pour l'anti-rayures) et le traitement antireflet est donc le plus souvent déposé sous vide par PVD (physical vapor deposition) et plus particulièrement par évaporation à canon à électrons qui est une technique mature et peu chère.

Si les performances optiques et la correction oculaire sont les premiers soucis des porteurs de lunettes, ils ne négligent pas non plus les aspects tels que la durabilité, le confort et

l'esthétisme. L'amélioration des performances est principalement apportée par l'innovation dans les traitements de surface en couches minces. Toute amélioration en couches minces engendre une multiplication des interfaces et pose des problèmes de durabilité surtout liés aux délaminations. Il en résulte que les couches minces pour verres de lunettes doivent avoir de bonnes propriétés optiques ainsi que de bonnes propriétés mécaniques en termes de dureté et d'adhérence. En multipliant les couches et les matériaux, il s'en suit aussi une complexification des procédés de dépôt qui doivent être compatibles avec un procédé séquentiel et une production de masse.

L'empilement antireflet formé de couches minces apporte des améliorations dans la qualité de la transmission mais aussi de par sa couleur résiduelle, dans l'esthétisme. Le traitement couche mince anti-rayures permet quant à lui d'augmenter la durabilité des verres. Cette avancée a permis aux substrats polymères, sensibles à la rayure, de supplanter les verres minéraux. Que ce soit pour l'antireflet ou pour l'anti-rayures, les principaux champs de recherche s'attardent sur l'augmentation de la longévité des traitements. On trouve aussi quelques sujets de recherche s'intéressant à l'innovation comme le développement de couche antistatique, de couche antibuée ou encore de lunettes informatives permettant l'affichage d'information à travers le verre comme les lunettes de Google. Ces différents traitements de surface peuvent aussi bien intéresser l'industrie du verre architectural que celle des écrans tactiles si répandus de nos jours.

### **1.3 La problématique**

L'un des points faibles affectant la durée de vie des verres de lunettes est l'empilement antireflet. La durabilité de ces derniers est l'un des grands enjeux de la recherche de l'industrie ophtalmique. Une prescription pour une correction visuelle étant valable en moyenne trois ans, il faut que les traitements soient fonctionnels au minimum durant cette période. Ce délai peut paraître court si l'on n'envisage pas toutes les sollicitations que subissent quotidiennement les verres.

Constituant le dernier traitement de surface que subit le verre, l'antireflet est soumis à de multiples contraintes extérieures telles que les variations de température (pouvant aller de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $70^{\circ}\text{C}$ ), l'humidité, l'eau salée (sueur, embruns), les ultraviolets ainsi qu'à des agressions chimiques (agent de nettoyage par exemple) [14, 22]. D'autres sollicitations, de type mécanique, sont, elles aussi, à envisager. Elles interviennent lors des chocs mais aussi et principalement lors

du nettoyage des verres où ces derniers peuvent être en contact avec des grains de sable ou autres particules abrasives.

Du fait de la fonction optique complexe de l'empilement antireflet, un léger changement dans ses propriétés optiques ou dans son intégrité peut engendrer une modification drastique de sa réponse optique. Ainsi, il n'est pas rare que les traces de graisse (empreintes de doigt par exemple) soient plus visibles sur les traitements antireflets que sur le substrat seul. En conséquence, les défauts générés, que se soit par délaminations, par craquelures ou par modification (locale ou généralisée) des propriétés optiques, sont souvent très visibles et donc dommageables, pour le porteur de lunettes (Figure 1.5).

Les technologies actuelles de revêtements résultent d'une expérience de plusieurs dizaines d'années sur substrats minéraux pour lesquels il existe une multitude de matériaux déposables [23]. Il a fallu adapter les procédés de dépôt afin que les performances et la durabilité des verres dits « organiques » égalent celles de leurs prédécesseurs [24]. Il est par exemple difficile de déposer des couches  $\text{MgF}_2$  durables sur les substrats polymériques car ils ne peuvent être chauffés durant le dépôt [25]. Ainsi, le  $\text{MgF}_2$ , très utilisé comme couche bas indice pour les antireflets déposés sur verre, a été remplacé par des couches de  $\text{SiO}_2$  dont l'indice optique est sensiblement plus élevé. L'implémentation de canon à ions dans les chambres à vide a aussi grandement contribué au développement de revêtements performants sur substrat plastique. Elle a notamment permis le dépôt de couches à température ambiante grâce à un apport en énergie sous forme de quantité de mouvement et non plus sous forme de chaleur.

Comme beaucoup de filtres interférentiels, le filtre antireflet est constitué d'une suite de matériaux hauts et bas indice de réfraction. Ces matériaux sont la plupart du temps déposés sous vide pour garantir un bon contrôle des épaisseurs de chacune des couches et sont généralement des céramiques, des oxydes métalliques. Les matériaux les plus utilisés sont le  $\text{SiO}_2$  pour le matériau bas indice et l'on trouve divers matériaux hauts indices tels que le  $\text{ZrO}_2$ , le  $\text{TiO}_2$ , le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou encore le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Leurs propriétés mécaniques s'apparentent plus à celles du verre qu'à celles du polymère[26]. Cette discordance de propriétés mécaniques est à la base de la majeure partie des défaillances des revêtements antireflets. En effet, le changement brutal de propriétés peut engendrer dans les revêtements des contraintes importantes qui seront responsables de fissurations, ou de délaminations. Ces contraintes sont issues de la différence de coefficient de dilatation thermique, de la différence de coefficient de dilatation hygroscopique ou encore de la

disparité des modules d'Young. Comme le substrat polymérique est très flexible, il impose de grandes déformations aux couches. Ces déformations engendreront dans les revêtements des contraintes proportionnelles au module d'Young des couches déposées. Ainsi, pour les couches minérales, dont les modules d'Young sont généralement élevés, ces contraintes seront importantes. En revanche, les couches minérales résistent souvent bien à l'usure de par leur dureté élevée [26].

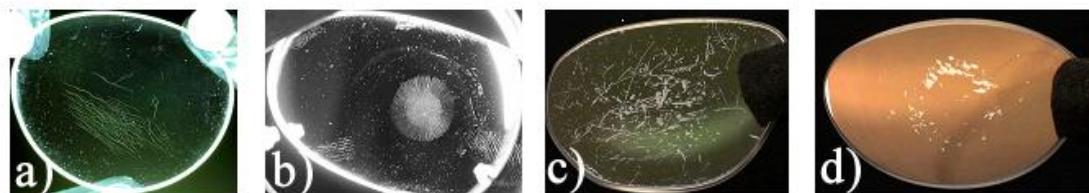


Figure 1.5 : Images des principales défaillances observées sur les verres de lunettes, a) dues à un excès de température, b) dues au procédé de taillage des verres, c) suite à des rayures excessives, d) liées à des pertes d'adhérence (adapté de [27]).

## 1.4 Les solutions envisagées

En termes de revêtement, trois solutions sont envisagées pour pallier à ces problèmes. La première est le développement de nouveaux matériaux dont les propriétés mécaniques, intermédiaires entre le substrat organique et les couches minérales, permettraient une accommodation des déformations par l'empilement [26]. Ces matériaux devront être chimiquement compatibles avec le substrat pour assurer une bonne adhérence, avoir un coefficient de dilatation thermique et hygroscopique plus proche de celui du substrat que les couches actuelles, une dureté suffisante pour résister à l'abrasion ainsi qu'un faible niveau de contraintes internes. La deuxième est une solution de conception mécanique. En effet, les designs actuels de filtre interférentiel sont essentiellement axés sur les performances optiques (s'approcher le plus possible de la fonction optique désirée). Or, il est possible avec les matériaux déjà disponibles d'introduire une notion de performance mécanique et de concevoir le filtre en tenant compte des propriétés mécaniques de chaque matériau haut et bas indice de réfraction [21, 24, 28]. Enfin, la troisième solution, celle proposée comme travaux de recherche pour la thèse, est un mélange des deux premières faisant donc intervenir design et nouveaux matériaux. Le contrôle du procédé et du design des revêtements conduit à l'obtention d'un matériau avec une microstructure donnée. Cette microstructure détermine les propriétés mécaniques qui influent sur



le comportement tribologique et sur la durée de vie en service du produit final. On définit ainsi une boucle de rétroaction régissant le développement de nouveaux matériaux en couches minces pour l'optique ophtalmique (Figure 1.6).

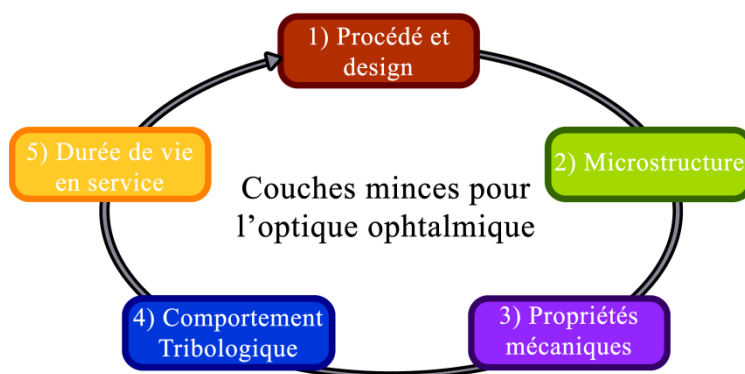


Figure 1.6 : Boucle de rétroaction pour le de développement de couches minces.

La problématique commune aux trois solutions est la caractérisation et la validation de l'amélioration des performances des empilements déposés. Les travaux de recherche menés dans les années 80 par un groupe de chercheurs travaillant sur les normes internationales pour l'industrie ophtalmique ont mené à l'élaboration de cinq principaux tests servant à mesurer la résistance à l'abrasion des verres de lunettes revêtus. Ainsi, la validation des revêtements s'effectue par une série de tests normalisés qualitatifs ou semi-quantitatifs sans que les performances globales ou la durée de vie ne soient reliées aux propriétés mécaniques des couches. Les principaux procédés de qualification sont les suivants : le test Bayer, le test de la laine d'acier, le test Taber, le test du tonneau et le test de la gomme :

**Le test Bayer :** Ce test a été développé à l'origine pour tester la résistance à l'abrasion des peintures dans l'industrie automobile. Aujourd'hui, une version adaptée de ce test est très employée dans l'industrie ophtalmique. Au cours du test, l'échantillon est fixé au fond d'un bac dans lequel on ajoute une certaine quantité de particules abrasives telles que du sable. Le bac est ensuite mis en mouvement pendant un certain temps. À la fin du test, on mesure la diffusion générée par les rayures produites à la surface de l'échantillon et plus la diffusion est élevée, moins l'échantillon est résistant. Ce test doit être conduit selon la norme ASTM F735-11 [29].

**Le test de la laine d'acier :** Le test de la laine d'acier a été développé par la compagnie 3M en 1975. Il consiste à frotter la surface du verre à l'aide d'un tampon de laine d'acier en appliquant une certaine force. Le test peut être manuel ou mécanisé afin de mieux contrôler la

force appliquée et la vitesse de frottement. Le processus d'évaluation de la performance en fin de test est le même que pour le test Bayer.

**Le test Taber :** Au cours de ce test détaillé dans la norme ASTM D1044-13 [30], le verre de lunette est placé sur un plateau tournant. On vient ensuite apposer sur le verre une roue en gomme comprenant des particules abrasives en appliquant une certaine force. L'évaluation de la performance peut se faire soit de façon visuelle soit par mesure normalisée de diffusion comme pour les deux tests précédemment décrits.

**Le test du tonneau :** Ce test, développé par l'American Optical (ancien manufacturier nord américain de verre ophtalmique) dans les années 70 est à l'origine censée représenter un an de sollicitation. Lors de l'essai, on place dans un tonneau des verres de lunettes ainsi qu'une multitude de matériaux abrasifs. Le tonneau est ensuite mis en rotation et on mesure à intervalles réguliers la diffusion de la lumière à travers l'échantillon testé.

**Le test de la gomme :** Le test de la gomme est issu d'une norme militaire américaine MIL-E-12397 datant des années 50. Cette dernière a été modifiée dans les années 80 pour aboutir à la norme militaire MIL-C-675C [31]. Elle définit à l'origine les exigences de durabilité et de résistance à l'abrasion des films antireflets à base de  $\text{MgF}_2$  déposés sur verre. Aujourd'hui mécanisé, ce test s'effectuait à la main. Au cours du test, une gomme standardisée est frottée à la surface du verre le long d'une même ligne pendant 20 cycles (20 allers-retours) en appliquant une force d'approximativement 10 N. L'endommagement est ensuite évalué par une inspection visuelle telle que spécifiée dans la norme.

Ces tests sont parfois longs et coûteux et on aimerait s'en affranchir en reliant propriétés mécaniques, mécanismes d'endommagement et performances ou durée de vie. Il est cependant difficile d'accéder aux propriétés tribomécaniques des couches optiques du fait de leur faible épaisseur. Pour les filtres antireflets par exemple, cette épaisseur se situe typiquement entre 10nm et 100nm et il y a de ce fait peu de différence entre couches et interfaces. On s'attardera donc sur le développement d'une méthodologie rigoureuse et fiable de caractérisation des propriétés mécaniques et tribologiques des couches minces sur différents substrats (silicium, verres, plastiques). Ainsi les travaux de recherche présentés dans ce document seront surtout orientés vers les points 3 et 4 de la boucle de rétroaction de la Figure 1.6. Les tests tribomécaniques nécessaires à la compréhension des défaillances qui régissent la durée de vie seront développés afin de pouvoir proposer des designs de filtre antireflet mécaniquement plus performants

(amélioration de la dureté, diminution de la disparité des modules au sein du système complet, amélioration de la résistance à l'usure, et de la résistance à la rayure...).

## 1.5 Objectifs de la thèse

Par conséquent, l'objectif principal de la thèse est de développer de nouveaux outils et nouvelles approches de caractérisation permettant de comprendre et quantifier le comportement tribologique des couches constituant les empilements antireflets. Cet objectif se découpe en trois parties :

- **Sous objectif 1 :** Développement d'une méthodologie de caractérisation de l'endommagement par la rayure des couches très minces pour l'optique ophtalmique sur substrats plastiques.
- **Sous objectif 2 :** Développement d'une méthodologie de caractérisation de l'endommagement par usure des couches très minces pour l'optique ophtalmique.
- **Sous objectif 3 :** Développement d'un nouveau matériau pour le design de filtres interférentiels.

## 1.6 Organisation de la thèse

Au cours des prochains chapitres, les aspects théoriques nécessaires à la compréhension des travaux de recherche réalisés seront abordés en chapitre II. Ce chapitre comprendra aussi une revue de littérature afin de situer cette étude dans un contexte plus global. Ainsi nous évoquerons les défis liés au dépôt de film antireflet sur plastique puis nous aborderons un sujet central : la mécanique du contact pour la caractérisation tribomécanique à l'échelle nanométrique. Le chapitre III décrira les diverses techniques de mesure et les méthodologies employées permettant d'obtenir les résultats présentés dans les chapitres subséquents. Nous décrirons le procédé de fabrication des échantillons ainsi que les dispositifs de caractérisation nécessaires à l'obtention des propriétés optiques, mécaniques et tribologiques des revêtements déposés. Les trois chapitres suivants (IV V et VI) constituent le cœur des résultats issus des travaux de recherche réalisés au cours de ce doctorat. Ils seront présentés sous la forme d'articles de revue qui ont soit été publiés soit été soumis dans des journaux avec comité de lecture (Tableau 1.1). Le premier article (chapitre IV) traite de l'influence des contraintes internes des revêtements sur leurs modes de défaillance lors des tests de rayure. La réalisation de cet article se base sur le développement d'un

nouveau porte-échantillon permettant l'observation *in situ* de la zone de contact durant le test de scratch. Le deuxième article (chapitre V) présente une nouvelle approche pour la caractérisation *in situ* en temps réel du comportement nanotribologique de couches minces déposées sur substrat plastique. Cette méthodologie permet d'obtenir un historique complet des différents mécanismes mis en jeu lors d'un test d'usure. Dans le dernier article (chapitre VI), un nouveau matériau ayant une résistance à la rayure améliorée est proposé pour remplacer les couches minces de SiO<sub>2</sub> traditionnelles. Enfin, le dernier chapitre (chapitre VII) expose les conclusions générales issues de ce projet de recherche ainsi que les pistes futures de recherche en découlant.

Tableau 1.1 : Liste des publications soumises dans des revues à comité de lecture

---

"*In situ* real time nanowear testing method of optical functional thin films",

**T. Poirié, T. Schmitt, E. Bousser, L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha,**

Tribology International, (10.1016/j.triboint.2015.10.020).

---

"Influence of internal stress in optical thin films on their failure modes assessed by *in situ* real-time scratch analysis",

**T. Poirié, T. Schmitt, E. Bousser, L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha,**

Tribology International (10.1016/j.triboint.2016.12.053).

---

"Hybrid organic/inorganic nanolaminate structures with enhanced tribo-mechanical properties for optical applications",

**T. Poirié, T. Schmitt, E. Bousser, R. Vernhes, L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha,**

Soumis à Surface and Coatings Technology (26 octobre 2016).

---

## **CHAPITRE 2    SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **2.1 Dépôt sous vide des couches minces optiques**

#### **2.1.1 Germination et croissance des couches**

Dans ce paragraphe, nous aborderons un point important de l'ingénierie des couches minces qu'est le dépôt des revêtements. Les propriétés intrinsèques des couches (propriétés mécaniques ou optiques par exemple) dépendent fortement des méthodes et conditions de dépôt qui, en fonction des énergies mises en jeu, peuvent générer différentes microstructures. Les couches diélectriques obtenues sous vide par évaporation à température ambiante (comme celles déposées au cours de ce projet) sont ainsi généralement plus poreuses, colonnaires et moins denses que leurs homologues déposées par pulvérisation (pulvérisation magnétron RF ou DC, HiPIMS,...). Cette différence de microstructure vient essentiellement du fait que les espèces (atomes, molécules ou agrégats) arrivant à la surface des échantillons ont très peu d'énergie cinétique et peu de mobilité une fois arrivées à la surface des échantillons.

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, la croissance des couches minces s'effectue en 2 phases : une phase de germination suivie d'une phase de croissance. Ces deux étapes, dépendant des propriétés surfaciques du substrat (température, rugosité, propreté, et énergie de surface principalement) mais aussi de l'énergie des particules incidentes, vont générer différents types de croissances en fonction de la cinétique de chacune d'elles.

Une fois condensées à la surface des échantillons, les espèces à déposer peuvent s'y adsorber ou diffuser sous forme d'adatome et s'agréger en petit groupe appelé germe. Les germes ainsi formés croissent par ajout d'un adatome ou d'un autre germe. Ceci entraîne une augmentation du volume des germes permettant au système de minimiser son énergie libre. Ce phénomène est toutefois contrebalancé par l'énergie nécessaire à l'accroissement de la surface résultant de cette augmentation de volume (Figure 2.1). Ainsi, d'un point de vue thermodynamique, la croissance du germe ne peut s'effectuer qu'une fois une certaine taille critique atteinte favorisant l'agrégation des espèces autour des défauts de surface du substrat (terrasse, contremarche, lacune,...).

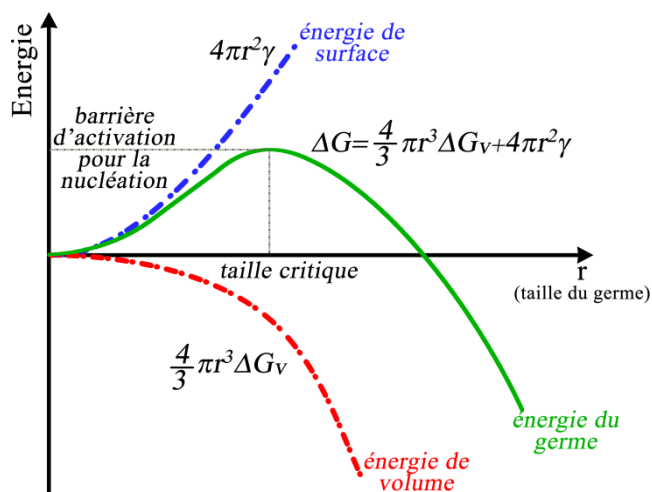


Figure 2.1 : Schéma des énergies mises en jeu lors de la nucléation et de la croissance des germes à la surface des échantillons (adapté de [32])

Après cette phase de nucléation, trois différents types de croissance ont été répertoriés [33, 34] :

-Volmer-Weber [35] (Figure 2.2a) : Si les atomes issus du dépôt ont plus d'affinité entre eux qu'avec la surface du substrat, ils auront tendance à se regrouper pour former des îlots bien distincts et le substrat ne sera totalement recouvert qu'après coalescence des îlots entre eux. Il se forme ainsi un film continu mais généralement colonnaire. Ce mode en trois dimensions est souvent appelé mode de croissance VW ou 3D.

-Frank-Van der Merwe [36] (Figure 2.2b) : En opposition au mode VW en 3 dimensions, quand les atomes déposés ont plus d'affinité avec la surface de l'échantillon qu'entre eux, la croissance de la couche s'effectue en deux dimensions et les couches monoatomiques croissent les unes après les autres. Ce mode est appelé mode 2D ou mode FM.

-Stranski-Krastanov [37] (Figure 2.2c) : Dans ce mode de croissance, l'affinité des atomes du dépôt entre eux est faible et il se forme alors dans un premier temps une couche monoatomique de type Frank-Van der Merwe. Une fois cette couche formée, les atomes déposés pouvant avoir autant d'affinité entre eux qu'avec ceux du substrat, la couche suivante croît sous forme de colonnes comme dans le mode VW. Ce mode mixte, principalement engendré par le développement des contraintes internes dans la couche est nommé mode SK.

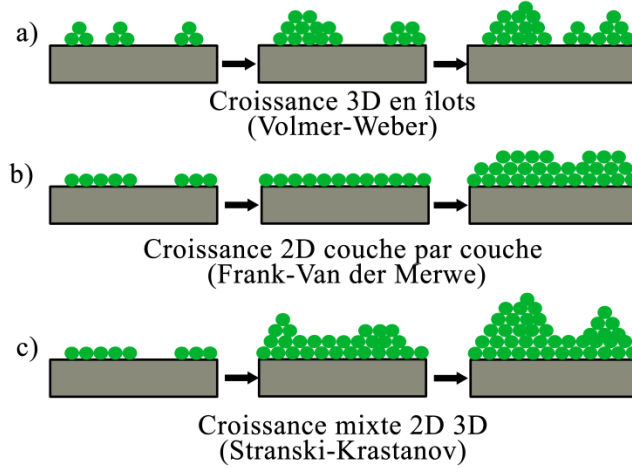


Figure 2.2 : Principaux modes de croissance des couches minces,

a) mode VW, b) mode FM, c) mode SK.

Lors d'un dépôt, le mode de croissance de la couche mince va dépendre du mouillage du matériau à déposer sur le substrat. Ce mouillage est directement relié par la formule de Young-Dupré aux énergies de surface de la couche ( $\gamma_c$ ) et du substrat ( $\gamma_s$ ) ainsi qu'à l'énergie d'interface entre les deux matériaux ( $\gamma_{sc}$ ).

$$\gamma_s - \gamma_{sc} = \gamma_c \cos \theta, \quad (2.1)$$

où  $\theta$  représente l'angle de contact statique d'une goutte du matériau de la couche en phase liquide sur le substrat.

Le mode de croissance dépendra aussi du travail d'adhésion entre la couche et le substrat définit par :

$$W_{adh} = \gamma_s + \gamma_c - \gamma_{sc}. \quad (2.2)$$

En combinant les deux équations 2.1 et 2.2, on obtient l'équation de Young-Dupré du travail d'adhésion :

$$W_{adh} = \gamma_c (1 + \cos \theta). \quad (2.3)$$

Lorsque  $\theta=0$ , la croissance sera en deux dimensions de type FM alors qu'elle sera en trois dimensions de type VW quand  $0 < \theta < \pi$ . Enfin, si  $\theta=\pi$ ,  $W_{adh}$  est nul et la nucléation ne pourra avoir

lieu qu'en phase gazeuse. Ainsi, il n'est pas possible d'obtenir une croissance de type SK sans l'ajout d'un autre terme à l'équation 2.3. Ce terme tient compte de la différence d'énergie élastique stockée dans la couche sous forme de contrainte entre une croissance 2D et 3D ( $\Delta E_{2D/3D}$ ). Comme la croissance 3D favorise la relaxation des contraintes,  $\Delta E_{2D/3D}$  est toujours positif et on distingue alors trois cas :

- $2\gamma_c - W_{adh} > 0$  : la croissance est de type VW.
- $|2\gamma_c - W_{adh}| > \Delta E_{2D/3D}$ , la croissance est de type FM.
- $|2\gamma_c - W_{adh}| < \Delta E_{2D/3D}$  : la croissance débute par une croissance 2D tant que  $|2\gamma_c - W_{adh}| > \Delta E_{2D/3D}$ . A mesure de la croissance 2D,  $\Delta E_{2D/3D}$  augmente jusqu'à être supérieure à  $|2\gamma_c - W_{adh}|$  et le mode de croissance évolue d'un mode 2D vers une mode 3D. La croissance sera donc mixte de type SK.

Afin d'obtenir des revêtements ayant les propriétés désirées, il s'avère parfois nécessaire de modifier leur microstructure en modifiant leur mode de croissance par un apport d'énergie supplémentaire. En pratique, cet apport se fait principalement sous forme de quantité de chaleur (en chauffant les substrats) ou sous forme de quantité de mouvement (à l'aide d'un bombardement ionique). Sur les substrats plastiques, le bombardement ionique engendre aussi la modification de la surface de ces derniers par gravure, par création de liaisons pendantes ou encore par reticulation [38]. Il en résulte généralement des couches plus homogènes et plus adhérentes [39].

### 2.1.2 Morphologie des dépôts sous vide

L'influence de la température de dépôt sur la morphologie des couches a été étudiée par Movchan et Demchishin pour différents dépôts de métaux et d'oxydes [40]. Ils ont ainsi observé que la morphologie des revêtements dépendait du rapport entre la température du substrat ( $T_s$ ) et la température de fusion du matériau de la couche ( $T_m$ ) et ont pu définir trois zones différentes schématisées sur la Figure 2.3a. Ces zones sont liées aux phénomènes d'adsorption, de diffusion de surface et de diffusion en volume des espèces arrivant sur le substrat.

-Zone 1 ( $T_s/T_m < 0,3$ ) : Dans cette zone, il n'y a ni diffusion surfacique ni diffusion volumique des espèces incidentes et la croissance se fait de manière colonnaire. Les colonnes sont séparées par des vides intercolonnaires issus de la faible densité de germe à



la surface du substrat. À mesure que l'épaisseur de la couche augmente, les effets d'ombrage entre colonnes voisines sont de plus en plus prépondérants et les colonnes ainsi formées ont une allure de cône laissant apparaître à la surface des dômes. Les couches obtenues sont alors très poreuses et très rugueuses.

-Zone 2 ( $0,3 < T_s/T_m \leq 0,5$ ) : Dans cette région, la température du substrat est suffisamment élevée pour permettre une diffusion en surface des espèces arrivant à la surface de l'échantillon. Là encore, la croissance est colonnaire mais les colonnes formées sont droites, mieux définies et laissent apparaître moins de vide intercolonnaire. La couche résultante est plus dense et moins rugueuse que dans la zone 1.

-Zone 3 ( $T_s/T_m > 0,5$ ) : Dans la zone 3, les phénomènes de diffusion volumique et surfacique gouvernent la croissance de la couche du fait d'une température de substrat élevée et il en résulte des revêtements non colonnaires, d'une grande compacité et peu rugueux.

Suite aux travaux de Movchan et Demchishin, Thornton introduit en 1974 l'influence de la pression de dépôt. Celle-ci entraîne une modification de la distribution d'énergie cinétique des particules incidentes ce qui modifie la morphologie des couches [41]. Il apparaît alors entre les zones 1 et 2 du diagramme de Movchan et Demchishin, une zone T dans laquelle les dépôts présentent une croissance sous forme de fibres qui sont induites par une forte compétition de croissance entre germes adjacents (Figure 2.3b).

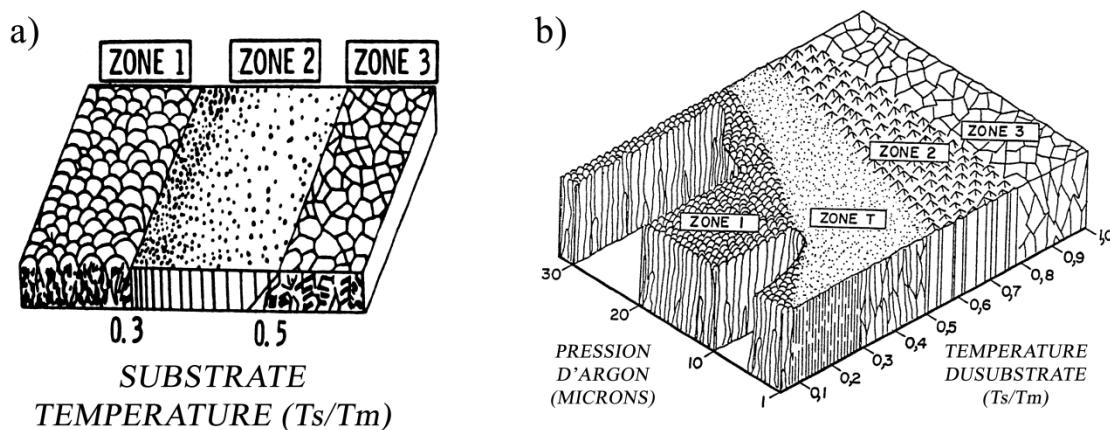


Figure 2.3 : Morphologie des dépôts réalisés par PVD a) modèle de zone de structure Movchan et b) Demchishin (adapté de [42]) modèle de zone de structure de Thornton (adapté de [43]).

Lors de dépôts d'oxyde sur substrat plastique, le rapport  $T_s/T_m$  est généralement très faible et les zones T, 2 et 3 ne sont pas accessibles dans les conditions de pression utilisées en évaporation. Il est donc nécessaire d'utiliser le bombardement ionique comme apport supplémentaire d'énergie afin de former des couches denses et Messier et al ont alors introduit en 1984 cette notion dans le diagramme de Thornton (Figure 2.4a) [44]. Ils décrivent ainsi l'évolution de la morphologie non pas en fonction de la pression mais en fonction de la tension de polarisation appliquée sur le substrat afin de tenir compte de l'influence de l'énergie des ions incidents sur la mobilité des adatoms. Dans ce modèle, il apparaît que la zone T s'élargit avec l'augmentation de l'énergie des ions du bombardement. Ceci induit une mobilité à longue portée (1 à 10 nm) qui ne favorise pas pour autant la croissance des phases cristallines. Messier et al discutent aussi d'un autre facteur agissant sur la mobilité des adatoms : la mobilité chimiquement induite [44]. La force liant les adatoms au substrat peut être diminuée par la chimisorption de certains gaz tels que la vapeur d'eau, l'hydrogène ou encore l'oxygène favorisant ainsi la diffusion en surface. Ainsi, le gaz de travail à l'intérieur de la chambre de dépôt peut aussi influencer la morphologie des dépôts.

Finalement, plus récemment, en 2010, un autre modèle de zone de structure a été proposé par Anders (Figure 2.4b) [45]. Dans ce dernier modèle, l'axe  $T_s/T_m$  des modèles précédents est remplacé par  $T^*$  afin de tenir compte de l'énergie potentielle des espèces incidentes (température de sublimation, énergie de cohésion et d'ionisation) et l'axe de la pression du diagramme de Thornton est remplacé par  $E^*$  (en échelle logarithmique) afin de tenir compte de l'énergie cinétique des atomes bombardant l'échantillon. Finalement, un troisième axe représentant l'épaisseur du film est ajouté afin de visualiser les effets de repulvérisation à la surface du substrat et inclure les effets de la densification sous bombardement ionique.

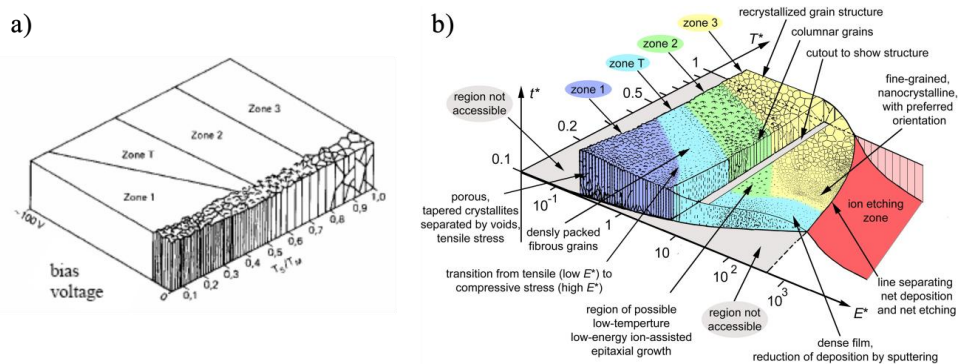


Figure 2.4 : Modèle de structure de zone proposé par a) Messier et al.[44] et b) Anders [45].

Parallèlement à ces diagrammes de zone de structure, plusieurs groupes de recherche ont entrepris et entreprennent des études de croissance de couche par simulation en dynamique moléculaire. Ces études ont pour but de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents régissant notamment l'effet du bombardement ionique sur la dynamique de croissance des films déposés sous vide. Ainsi, dès les années 70 et 80, des simulations ont permis de mettre en évidence les effets d'ombrage à l'échelle atomique responsables de la structure observable dans la zone 1 des diagrammes de structure de zone [46-48]. Plus tard, dans les années 80, d'autres simulations réalisées par Müller ont révélé les mécanismes générés par l'assistance ionique en se basant sur les processus fondamentaux qui ont lieu lors de l'impact d'une particule énergétique sur la surface de la couche en croissance (Figure 2.5) [49, 50].

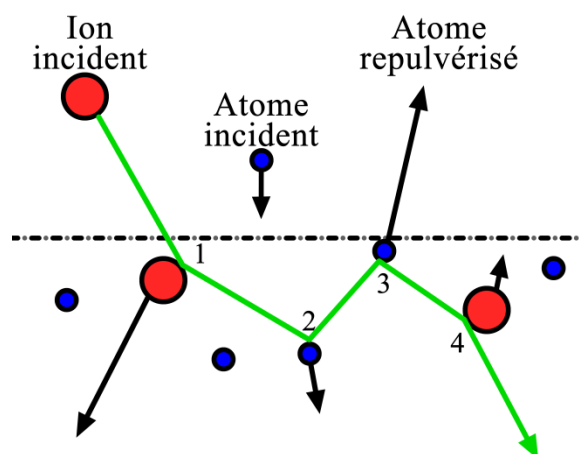


Figure 2.5 : Représentation schématisée des différents processus ayant lieu lors de l'impact d'un ion énergétique sur une surface pendant le dépôt d'un revêtement (adapté de [49]).

Ainsi, lorsque le transfert d'énergie est suffisant pour déloger un atome de son site, ce dernier peut soit être repulvérisé de la surface soit remplir des sites non occupés tels que les pores, soit s'insérer plus profondément dans la couche en tant qu'atome interstitiel. Dépendamment des conditions énergétiques, le bombardement peut entraîner une densification de la couche mais aussi un appauvrissement de la surface en atomes. Par ces travaux, Müller met en évidence non seulement l'importance de l'énergie des ions incidents (Figure 2.6b et c) mais aussi l'importance du ratio du nombre d'ions incidents sur le nombre d'atomes se condensant à la surface (Figure 2.6d et Figure 2.6e) [50]. Plus récemment, des simulations en dynamique moléculaire ont confirmé l'importance de ces paramètres pour des dépôts spécifiques de  $\text{SiO}_2$

[51]. Cette étude révèle aussi l'influence du ratio du flux d'ions de moyennes énergies (30 eV) sur le flux d'ions de basses énergies (1 eV) sur la morphologie et les contraintes internes dans la couche.

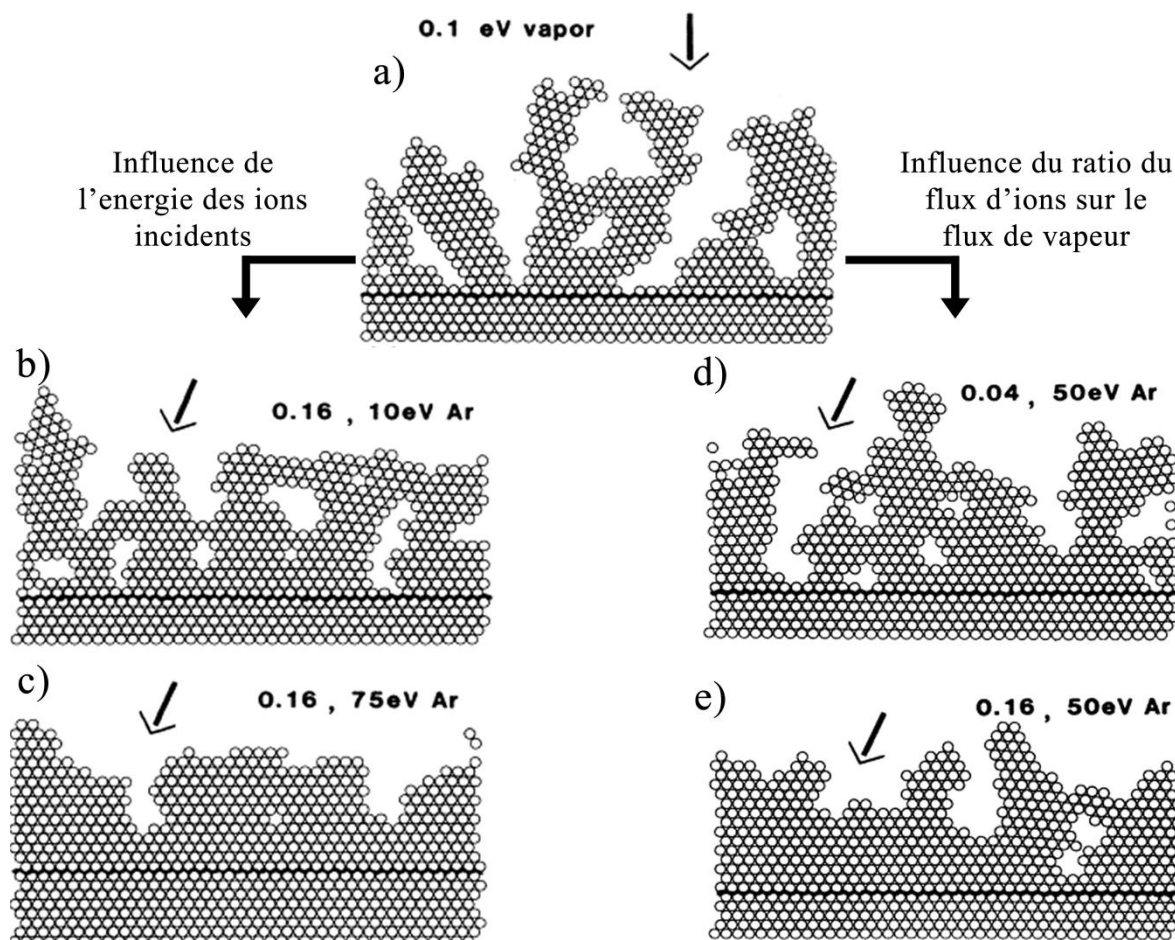


Figure 2.6 : Morphologies des dépôts par canon à électron obtenues par simulation : a) sans assistance ionique, b) et c) influence de l'énergie des ions incidents pour des énergies de 10 eV et 75 eV respectivement, d) et e), effet du ratio du flux d'ions sur le flux de vapeur pour des ratios de 0.04 et 0.16 respectivement (adapté de[50]).

### 2.1.3 Microstructure des couches minces par ingénierie de surface

Comme énoncé plus haut, les paramètres utilisés lors de la fabrication des couches ont une influence sur la morphologie finale des revêtements déposés et donc sur leurs propriétés. Un autre procédé de structuration consiste à utiliser un mélange approprié de techniques de dépôt, de paramètres et de matériaux afin d'obtenir des couches micro ou nano structurées en deux ou trois

dimensions (Figure 2.7). Ces nouvelles structures, relativement récentes, font l'objet d'intenses recherches dans une multitude de domaines de l'ingénierie des surfaces. On retrouve par exemple l'utilisation des couches nanostratifiées (nanoarchitecture 2D) dans les barrières thermiques [52], les barrières de gaz [53], les revêtements protecteurs contre l'érosion [54], la corrosion [55] et l'usure [56, 57] ou encore pour les applications en microélectronique ou en stockage d'énergie [53, 58]. Les nanostructures permettent d'obtenir des revêtements aux propriétés physiques (électrique, magnétique, stabilité thermique...) et mécaniques (dureté, ténacité,...) jusqu'à présent inaccessibles. La nacre, l'un des biomatériaux nanostratifiés les plus étudiés pour ses propriétés mécaniques hors norme, présente une dureté 2 fois supérieure et une ténacité 1000 fois supérieure à celle de ses constituants de base [59]. Ainsi, des revêtements dits super-durs et ultra-durs directement inspirés de la structure de la nacre ont été développés et la dureté de ces nanostructures peut aujourd'hui atteindre 50 GPa [56, 57].

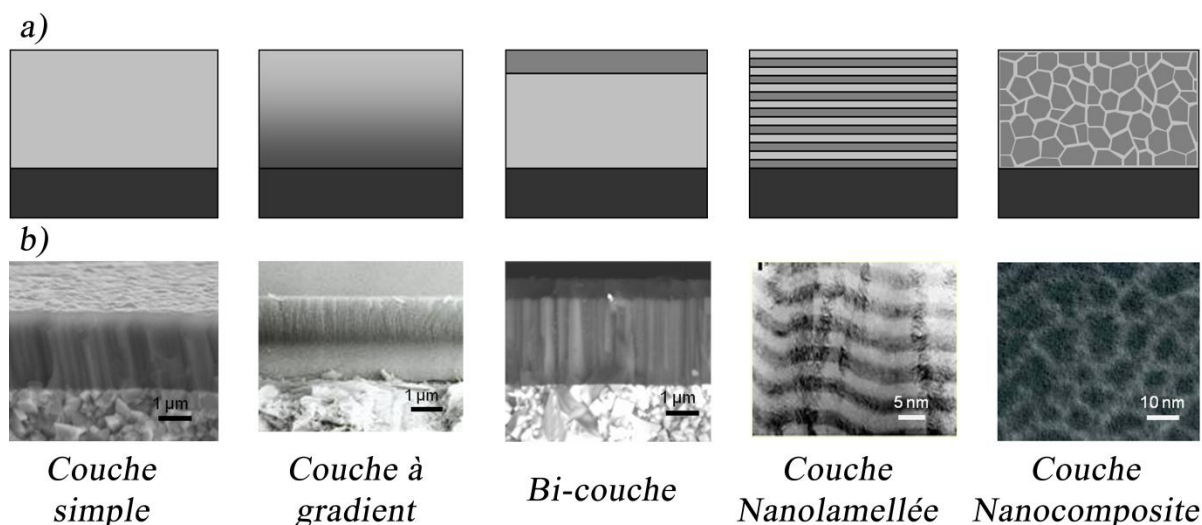


Figure 2.7 : Illustration des différentes architectures obtenues par ingénierie des surfaces : a) représentations schématiques, b) images MEB (adapté de [60]).

L'augmentation de dureté dans les nanocomposites est généralement attribuée au blocage des dislocations (aux joints de grain ou aux interfaces) associé à un effet lié à une discontinuité de module d'Young [56]. Hall [61] et Petch [62] ont par ailleurs démontré l'effet de la taille des grains sur la limite élastique apparente des structures 3D. Cet effet connu sous le nom d'effet Hall-Petch relie la dureté du matériau à sa microstructure par l'équation suivante [63] :

$$H = H_i + k_{H\&P} d_g^{-1/2}, \quad (2.4)$$

où  $H_i$  est la dureté intrinsèque du matériau,  $k_{H\&P}$  une constante et  $d_g$  la taille des grains.

Récemment, en 2001, des simulations en dynamique moléculaire ont permis de mettre en évidence un effet Hall-Petch inverse [63] qui, combiné à l'effet Hall-Petch définit une taille de grains optimale (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) à l'obtention d'une dureté maximum [64]. Alors que l'effet Hall-Petch est principalement attribué à une diminution de la mobilité des dislocations, son effet inverse est dû à une augmentation de la mobilité des grains (Figure 2.8). Ainsi, un contrôle accru de la morphologie des revêtements s'avère nécessaire à l'optimisation de leurs propriétés mécaniques.

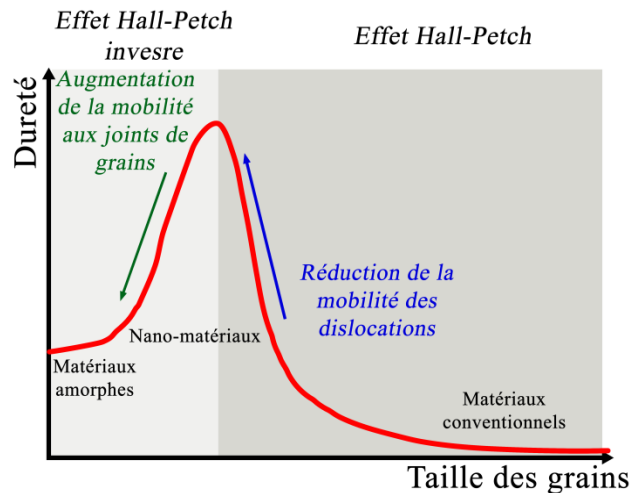


Figure 2.8 : Évolution de la dureté en fonction de la taille des grains (adapté de [64]).

## 2.2 Propriétés mécaniques des matériaux

### 2.2.1 Comportement mécanique des matériaux isotropes : de la déformation élastoplastique à la rupture

Le comportement mécanique des matériaux est généralement décrit par leur loi de constitutive qui définit le lien entre la contrainte dans le matériau et la déformation appliquée. Lors d'un test uniaxial de tension par exemple (Figure 2.9), on distingue trois grands domaines de déformation : le domaine élastique, le domaine plastique homogène puis le domaine plastique hétérogène qui précède la rupture de l'échantillon.

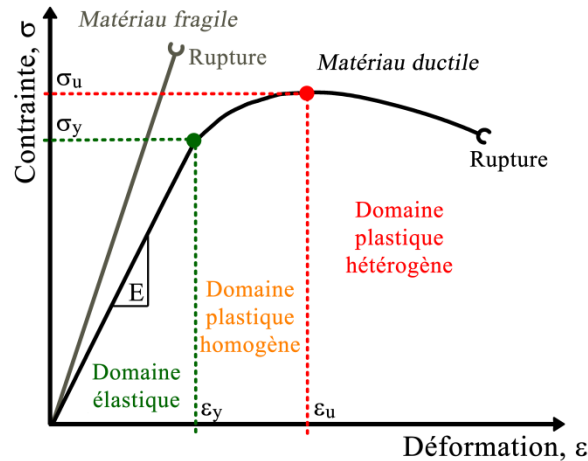


Figure 2.9 : Représentation schématique de lois de comportement d'un matériau ductile et d'un matériau fragile sous sollicitation uniaxiale en traction (adapté [65]).

Dans le domaine élastique, la contrainte est proportionnelle à la déformation et la déformation du matériau est entièrement réversible. La contrainte suit alors la loi de Hooke qui définit le module d'Young,  $E$ , comme le facteur de proportionnalité entre contrainte et déformation :

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (2.5)$$

avec  $\sigma$  la contrainte et  $\varepsilon$  la déformation.

Le domaine élastique se termine lorsque la loi de Hooke n'est plus respectée. On définit alors  $\sigma_y$  comme la limite d'élasticité du matériau en termes de contrainte et  $\varepsilon_y$  sa limite d'élasticité en termes de déformation. Une fois la limite de linéarité atteinte, l'échantillon se déforme alors de manière partiellement irréversible. Cette déformation, dite plastique, se produit dans tout l'échantillon de manière homogène sans densification. Dans ce domaine de déformation, dit plastique homogène, le module d'Young reste inchangé et, pour les métaux, la déformation plastique y est attribuée au déplacement des dislocations. On utilise généralement ce domaine de déformation pour obtenir un durcissement artificiel du matériau. La déformation homogène s'opère jusqu'à une contrainte limite  $\sigma_u$  à partir de laquelle la densification peut avoir lieu. Commence alors la déformation plastique hétérogène dont les principales caractéristiques sont la perte de module et, lors de tests de tension, l'apparition de la striction (déformation localisée et permanente). Finalement, il y a rupture de l'échantillon et l'intégrale sous la courbe du test de

traction représente la ténacité du matériau, soit la quantité maximale d'énergie par unité de volume emmagasinable par le matériau avant rupture.

Les lois de comportement permettent de distinguer deux grands groupes de matériaux, les matériaux dits « fragiles » comme les céramiques et les matériaux dits « ductiles » tels que les aciers et les métaux. Les matériaux fragiles se distinguent des matériaux ductiles par leur absence de domaine plastique et sont normalement sujets à une rupture fragile avant développement de la plasticité. Le comportement à la rupture d'un matériau se caractérise par sa ténacité mais aussi par sa résistance à la propagation de fissure ( $K_c$ ) et est tributaire du mode de sollicitation et plus particulièrement du mode d'ouverture de la fissure (Figure 2.10). On distingue trois principaux modes d'ouverture : le mode I, le mode II et le mode III reliés respectivement aux résistances à la propagation de fissure  $K_{Ic}$ ,  $K_{IIc}$ , et  $K_{IIIc}$ .

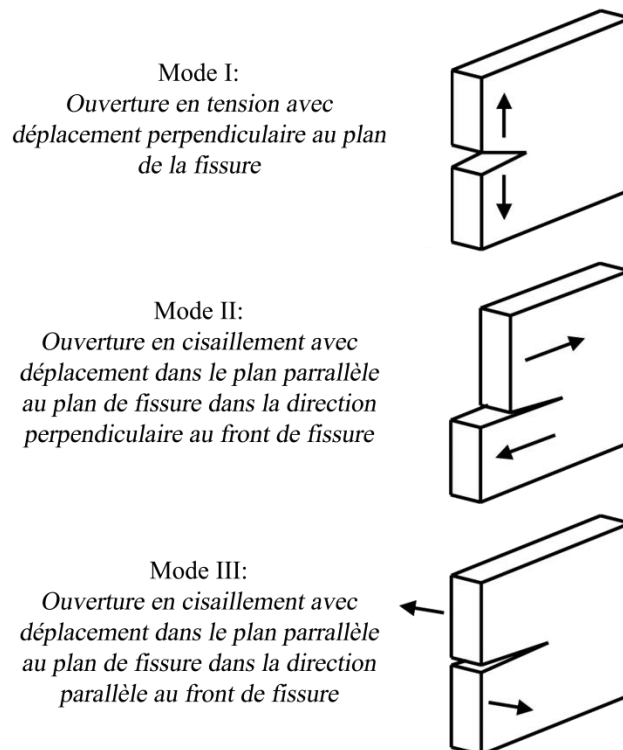


Figure 2.10 : Différents modes d'ouverture de fissure (adapté de [66]).

En pratique, les lois de comportement ainsi que le comportement à la rupture pour les couches très minces sont difficiles à obtenir. Le comportement mécanique est alors le plus souvent étudié au travers de tests faisant appel à la mécanique du contact.



## 2.2.2 Comportement mécanique des surfaces

### 2.2.2.1 Les bases de la nanoindentation

Les tests de nanoindentation dérivent des tests traditionnels de dureté dans lesquels on enfonce une pointe dans un matériau afin d'en mesurer la dureté par analyse de l'empreinte résiduelle. Ces tests, tels que les tests de dureté Brinell Vickers ou encore Rockwell ne donnent en revanche aucune information sur le module d'Young du matériau. De plus, l'analyse de l'empreinte résiduelle n'étant que difficilement réalisable à la nanoéchelle, il s'avère nécessaire de s'orienter vers l'indentation instrumentée pour obtenir les propriétés mécaniques des couches minces.

Les pointes les plus communément utilisées en nanoindentation sont des pointes en diamant à base pyramidale de type Berkovich ou Berkovich modifiées. La pointe Berkovich modifiée a été introduite car elle présente le même ratio hauteur sur aire projetée que la pointe Vickers. Alors que les pointes pyramidales à base carrée, telle que les pointes Vickers, peuvent mathématiquement avoir un apex sous forme d'arrête, les pointes pyramidales à base triangulaire, comme les pointes Berkovich, sont généralement mieux définies car leur apex est formé de l'intersection de trois plans ce qui ne peut mathématiquement mener qu'à un unique point. Ces pointes sont donc plus adaptées pour tester des couches de faibles épaisseurs.

Lors des tests de nanoindentation instrumentée, la pointe est introduite dans le matériau et la force appliquée et le déplacement sont enregistrés en temps réel. On obtient alors les courbes de charge et décharge telles qu'illustrées sur la Figure 2.11. Trois principales informations sur le comportement mécanique des systèmes revêtus découlent de ces courbes, le module d'Young réduit,  $E_r$ , la dureté,  $H$ , et le recouvrement élastique,  $R$ .

Le recouvrement élastique nous informe sur le pourcentage d'énergie restituée par l'échantillon durant le test d'indentation.  $R$  est calculé en effectuant le ratio entre l'énergie restituée  $W_e$  (énergie élastique) et l'énergie apportée durant le test  $W_t$  (l'énergie totale) :

$$R = \frac{W_e}{W_t}. \quad (2.6)$$

Ainsi, à supposer que la plasticité ne se développe pas au cours du test, le recouvrement sera égal à 1. Puis, le recouvrement chutera à mesure du développement de la plasticité. L'intégrale sous la courbe de charge donne  $W_t$  et l'intégrale sous la courbe de décharge donne  $W_e$  (Figure 2.11). La différence de ces deux énergies représente l'énergie dissipée durant le cycle d'indentation (énergie plastique,  $W_p$ ).

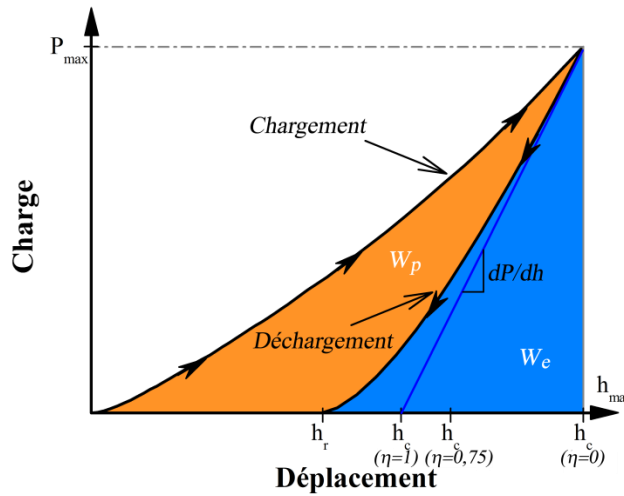


Figure 2.11 : Courbes de charge et de décharge extraites de tests de nanoindentation instrumentée.

Le module d'Young est généralement obtenu par l'analyse de la courbe de décharge en considérant cette décharge purement élastique. Suivant la méthode développée par Oliver & Pharr en 1992 [67], cette courbe de décharge peut être modélisée par l'équation suivante :

$$P = C_{O\&P}(h - h_{O\&P})^{m_{O\&P}}, \quad (2.7)$$

avec  $C_{O\&P}$ ,  $h_{O\&P}$  et  $m_{O\&P}$  des coefficients d'ajustement, et  $h$  le déplacement de la pointe à la charge  $P$ .

L'Équation 2.8 permet d'aisément calculer la raideur du contact,  $S$ , au début du déchargement soit pour  $h_{max}$  :

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h_{max}}. \quad (2.8)$$

Ainsi, on peut obtenir le module d'Young réduit d'indentation  $E_r$ :

$$E_r = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} s, \quad (2.9)$$

avec  $A_c$ , l'aire de contact projetée en charge (Figure 2.12a).

Le module réduit,  $E_r$ , incluant le module du système revêtu mais aussi celui de l'indenteur peut être calculé en appliquant la théorie de Hertz à l'aide de la formule suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \quad (2.10)$$

avec  $E_s$  le module du système étudié et  $\nu_s$  son coefficient de Poisson.  $E_i$  et  $\nu_i$  réfèrent aux mêmes propriétés mais pour l'indenteur (soit 1140 GPa et 0.07, respectivement).

L'autre quantité que l'on peut extraire d'un cycle d'indentation est bien évidemment la dureté. Contrairement aux tests de dureté classiques, on s'intéresse ici non pas à l'empreinte résiduelle mais à l'empreinte en charge (Figure 2.12b). Ainsi, la dureté est calculée grâce à l'équation suivante :

$$H = \frac{P}{A_c}. \quad (2.11)$$

Les tests de nanoindentation permettent donc de définir les propriétés élastoplastiques des systèmes substrat/revêtement sous forme de  $E_r$ ,  $H$  et  $R$  avec  $E_r$ , une propriété purement élastique,  $H$ , référant souvent à la limite élastique du système par la formule  $H = C_{ind} \cdot \sigma_y$  (avec  $C_{ind}$  une constante proche de 3 pour les métaux) [68] et  $R$ , sa réponse elasto-plastique. Puisqu'il a été démontré que le recouvrement élastique était proportionnel au ratio  $H/E_r$  [69], dans la pratique on s'intéresse généralement au couple  $E_r$  et  $H$  ou  $E_r$  et  $R$ . Il est à noter que seul  $E_r$  est une propriété intrinsèque du système alors que  $R$  et  $H$  dépendent fortement de la pointe utilisée. En revanche, la détermination de  $R$  ne nécessite aucune information sur la géométrie de la pointe alors que l'évaluation de la dureté et du module impose la connaissance de  $A_c$  et donc de la forme de la pointe.

Dans la pratique, la forme de la pointe est déterminée soit par mesure préalable en imagerie à force atomique (AFM) [70, 71] soit par un processus de calibration consistant à effectuer des indentations dans un matériau de référence de module connu. On obtient alors ce que l'on appelle une fonction d'aire reliant la hauteur de contact en chargement,  $h_c$  (Figure 2.12b), à l'aire de contact projetée,  $A_c$ . Quelle que soit la forme de la pointe, on associe à  $A_c$ ,  $a_c$  qui représente le rayon du cercle dont l'aire est équivalente à  $A_c$ .

Comme illustré sur la Figure 2.12b,  $h_c$  diffère de  $h_{max}$  et il est donc nécessaire d'évaluer correctement  $h_c$  afin d'obtenir  $A_c$ . Les travaux Sneddon ont permis d'établir une relation entre  $h_c$  et  $h_{max}$  [72] :

$$h_c = h_{max} - \eta \frac{P}{S} \Big|_{h_{max}}, \quad (2.12)$$

avec  $\eta$  un facteur géométrique de la pointe. Les valeurs usuelles de  $\eta$  sont généralement 0,75 pour les sphères et les pointes pyramidales, à 0,727 pour les cônes et 1 pour les poinçons plats [67, 70, 73] même s'il a récemment été démontré que  $\eta$  était variable et dépendait du coefficient  $m$  de l'Équation 2.8 [70, 74].

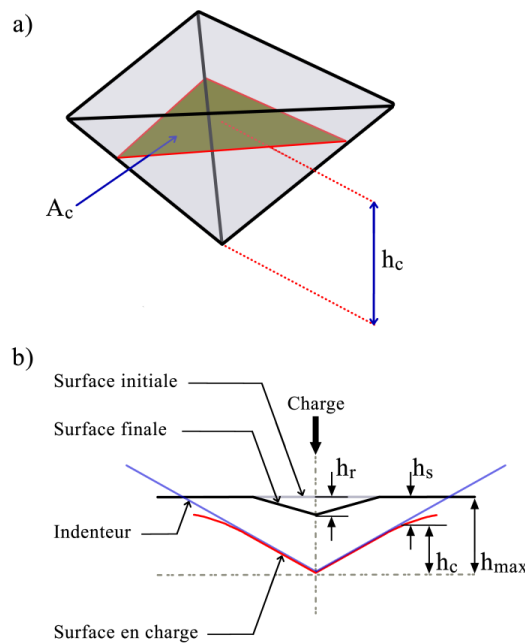


Figure 2.12 : a)représentation schématique de l'aire de contact projetée (adapté de [75]) et b) illustration de la déformation d'une surface indentée (en charge et hors charge).

### 2.2.2.2 La nanoindentation appliquée aux couches minces

Lors de l'évaluation du module des systèmes revêtus, le couple substrat/revêtement agit comme un système de deux ressorts en série. Ainsi, l'influence des propriétés élastiques du substrat est présente quelle que soit la charge utilisée. On effectue alors une série d'indentations à différentes charges afin d'obtenir l'évolution du module composite en fonction du déplacement. Le module de la couche est ensuite obtenu par extrapolation de cette évolution à une profondeur de pénétration nulle. Il faut donc en général maximiser le nombre d'indentations à faible charge afin d'obtenir des points d'analyse le plus proche possible de la surface de l'échantillon. Plusieurs autres approches permettant de déconvoluer les propriétés des couches et du substrat sont disponibles dans la littérature. Elles font soit appel à des modèles empiriques [76, 77] soit au traitement numérique de fonctions analytiques complexes [78, 79] mais la méthode par extrapolation reste la plus employée et la plus accessible [75].

L'analyse des résultats de dureté fait appel au principe d'autosimilarité (terme non reconnu par l'Académie française venant de l'anglais « self similarity ») et un objet est dit autosimilaire lorsque sa forme ne dépend pas de l'échelle à laquelle il est observé. En considérant une pointe parfaite et un milieu homogène semi-infini, on a un système autosimilaire et les valeurs de dureté extraites ne dépendent pas de la profondeur de pénétration à laquelle le test a été effectué. Cette approche n'est donc pas valide dans le cas d'une pointe dont l'apex est arrondi ou dans le cas d'un milieu non homogène tel que les systèmes revêtus puisque l'autosimilarité n'est alors plus respectée. Toutefois, lorsque les indentations sont effectuées à des profondeurs suffisantes pour que l'apex de la pointe n'ait pas d'influence, et à des profondeurs suffisamment faibles pour que le champ de contrainte soit confiné à la surface de l'échantillon et suffisamment loin du substrat, le système échantillon/pointe peut être assimilé en première approximation à un système autosimilaire. Dans le cas des couches optiques, dont l'épaisseur est souvent très faible (quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres), il n'est pas possible de se placer dans une configuration où le système pointe/échantillon est autosimilaire et plusieurs précautions doivent être prises afin d'obtenir des résultats exploitables.

Lors du test de nanoindentation, le champ de contrainte développé par l'indenteur est principalement confiné au voisinage et en dessous de l'apex de ce dernier. À mesure que l'indenteur pénètre dans le revêtement, la zone plastique se développe pour atteindre la surface de

l'échantillon tel que décrit dans le modèle de Johnson [80]. Il faut alors que cette zone plastique soit confinée à l'intérieur de la couche pour obtenir des valeurs de dureté indépendantes du substrat. En première approximation, on peut se référer à la théorie de Hertz pour positionner le centre de la zone plastique qui est aussi le point de cisaillement maximal. Ce point se situe à une distance de  $0,5*a_c$  en dessous du contact. En se référant ensuite aux travaux de Johnson et son modèle d'expansion de cavité sphérique [80], on peut définir que le rayon maximal de la zone plastique est d'approximativement  $3a_c$ . En combinant le centre et le rayon de la zone plastique, il en découle que l'épaisseur de la couche doit être supérieure à  $3,5*a_c$ . Ainsi, en considérant une pointe dont l'angle d'ouverture est de  $68^\circ$ , telles que les pointes Berkovich (ratio  $h_c/a_c=2,48$ ), on trouve alors que  $h_c$  doit être inférieur à 11.5% de l'épaisseur du film pour que la zone plastique reste confinée à l'intérieur du revêtement. Par ce calcul, on retrouve ainsi la règle des 10% fréquemment utilisée en indentation pour les couches minces.

Alors que la règle des 10% constitue une approche de base, il est toutefois préférable d'effectuer une série d'indentations à différentes charges afin de déconvoluer la dureté de la couche de celle du revêtement par extrapolation (comme dans le cas du module). A la différence du module, la réponse plastique de l'échantillon dépend fortement de ce que l'on appelle la déformation représentative d'indentation,  $\varepsilon_{ind}$ .  $\varepsilon_{ind}$  est généralement définie comme étant proportionnelle à la tangente entre la surface libre de l'échantillon et la surface de la pointe. Pour les indentations de faible profondeur, en utilisant une pointe sphérique de rayon  $R_p$ ,  $\varepsilon_{ind}$  est proportionnelle à  $a_c/R_p$  alors qu'en utilisant des cônes de demi-angle d'ouverture  $\alpha$ ,  $\varepsilon_{ind}$  est proportionnelle à  $\cot(\alpha)$  [68, 81]. Comme les pointes utilisées ne peuvent être parfaites et ont donc toujours un apex arrondi, la réponse de l'échantillon peut être purement élastique pour les faibles profondeurs et les résultats obtenus dans ce régime ne sont pas représentatifs de la dureté de l'échantillon. À mesure que la plasticité se développe, la dureté atteint un plateau puis elle évolue vers la valeur de la dureté du substrat quand la zone plastique atteint ce dernier. Il existe alors une multitude de modèles permettant d'extraire les valeurs de dureté [77, 82-87] mais la technique la plus souvent adoptée reste celle décrite dans la norme ISO standard ISO14577-4 [88].

### 2.2.2.3 Les contraintes mécaniques dans les couches minces

Présentes dans la plupart des matériaux manufacturés, les contraintes internes jouent un rôle important sur les propriétés tribomécaniques des films minces ainsi que sur la durée de vie des échantillons revêtus. Elles sont souvent à l'origine de défaillances majeures telles que la fissuration ou encore la délamination des revêtements. Des contraintes en compression excessives peuvent par exemple engendrer la délamination du revêtement sous forme de corde de téléphone (« telephone cord buckles» [89]) rendant la pièce revêtue inutilisable (Figure 2.13).

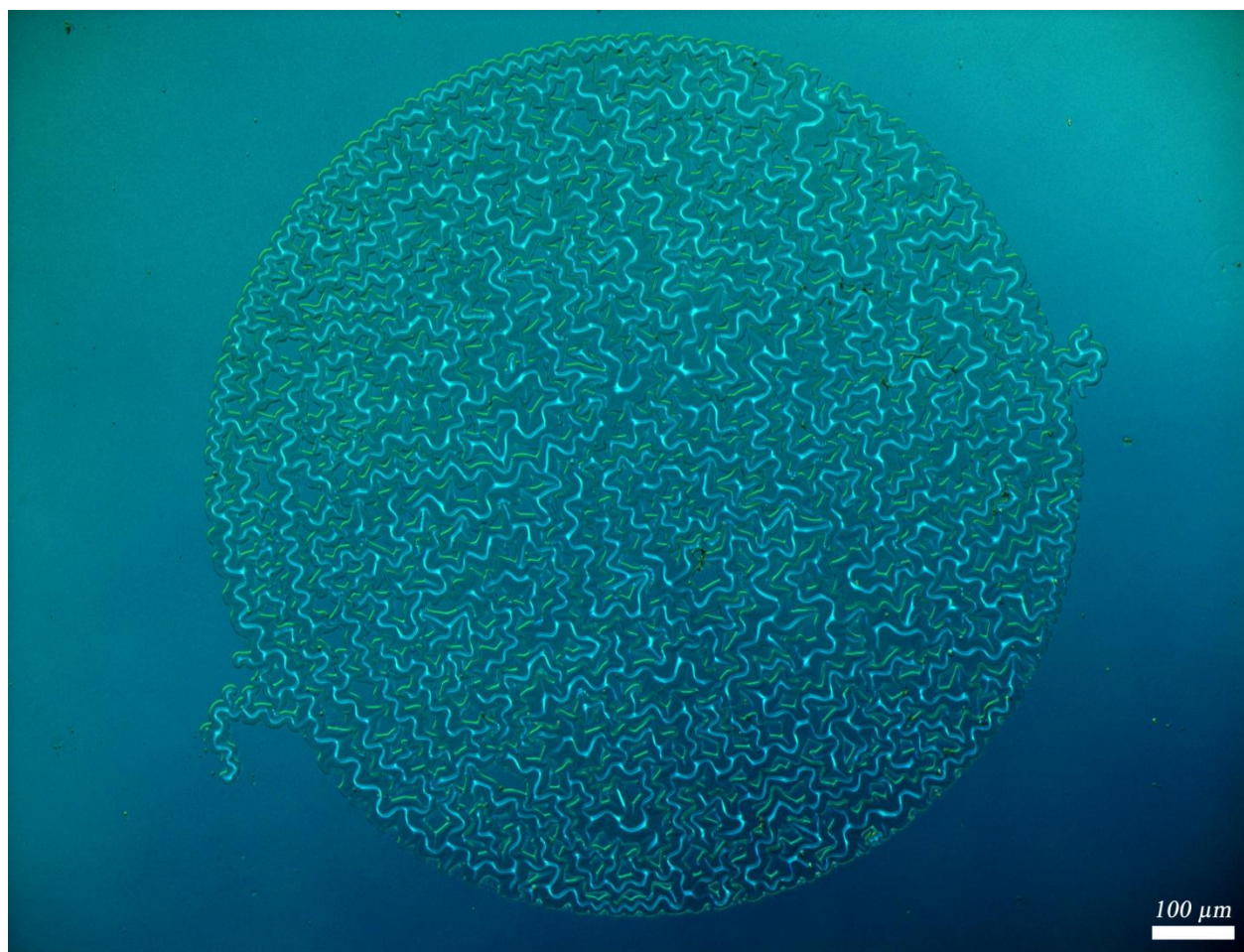


Figure 2.13 : Exemple de délamination en corde de téléphone d'une couche mince déposée sur substrat de verre.

Selon l'échelle d'observation, on distingue trois types de contraintes : les contraintes de type I (ou d'ordre I) sont les contraintes macroscopiques observables à des échelles supérieures à celle de la taille des grains ou des colonnes par exemple ; les contraintes de type 2 (ou d'ordre 2) sont

les contraintes mésoscopiques observables à l'échelle de la taille d'un grain ; enfin les contraintes de type 3 (ou d'ordre 3) appelées aussi contraintes microscopiques sont quant à elles observées à des échelles inférieures à la taille des grains. Dans le cas particulier des couches minces optiques, on s'intéresse généralement à la contrainte globale dans la couche et donc aux contraintes de type I.

Les contraintes mécaniques dans les couches minces se subdivisent en trois catégories ayant chacune une origine distincte : les contraintes intrinsèques,  $\sigma_{int}$ , les contraintes thermiques,  $\sigma_{th}$ , ainsi que les contraintes extrinsèques,  $\sigma_{ex}$ . La contrainte globale,  $\sigma_T$ , est alors égale à la somme de ces trois composantes :

$$\sigma_T = \sigma_{int} + \sigma_{th} + \sigma_{ex}. \quad (2.13)$$

i) Les contraintes intrinsèques dépendent fortement des conditions de dépôt et se développent au cours de la croissance de la couche sur son substrat. À chaque nouvelle sous-couche déposée, si les particules de la couche sous-jacente n'ont pas eu suffisamment de temps pour diffuser en une position d'équilibre, des contraintes internes seront présentes dans le revêtement. Ces contraintes peuvent se manifester par des forces d'attraction ou de répulsion entre les atomes et particules du dépôt et dépendent des matériaux mis en jeu ainsi que des conditions de dépôt (vitesse, température, pression partielle de gaz réactif, ...) [90]. Les contraintes intrinsèques générées dans les couches minces évaporées sous vide sans bombardement ionique sont généralement des contraintes en tension [91]. La présence de ces contraintes en tension est expliquée par la présence de forces attractives dans les zones de faible densité telles que les joints de grain et les impuretés [92], les pores et les espaces intercolonnaires [93]. Les couches de silice évaporée constituent une exception puisqu'elles présentent des contraintes en compression. Ces contraintes compressives sont attribuées au processus d'oxydation qui engendre une expansion du volume molaire [94, 95]. Les couches de silice déposées par évaporation sur substrat froid sont donc généralement assimilées à une matrice en compression contenant des pores en tension.

À ces contraintes intrinsèques se développant dans des conditions standards de dépôt, peuvent s'ajouter les contraintes engendrées par le bombardement ionique lors de dépôts assistés par plasma ou par canon à ions. Lorsque le transfert de quantité de mouvement des ions



énergétiques aux atomes du dépôt entraîne une augmentation de la compacité de la couche, on peut observer une augmentation de la contrainte en tension due à la réduction de la taille des pores. Puis, lorsque le nombre de pores diminue, la tendance inverse s'observe et la contrainte en tension diminue [93]. Parallèlement à la réduction du volume de zone de faible densité, il se produit dans la matrice un phénomène appelé « atomic peening » nommé ainsi par Huerle en 1970 en analogie avec le terme « shoot peening » (grenailage) utilisé pour le durcissement des métaux [96]. Selon ce modèle, les cascades de collisions issues du bombardement ionique génèrent des atomes auto-interstitiels responsables de l'augmentation de la contrainte compressive dans la matrice. Ce modèle a par la suite été amélioré par Windischmann pour obtenir des résultats plus quantitatifs [97] puis par Davis qui met en évidence deux principaux mécanismes expliquant la variation de la contrainte dans la matrice [98]:

La génération de contrainte compressive par l'implantation d'atomes sous la surface par processus de “knock-on”;

La relaxation des contraintes par la relocalisation des atomes implantés vers des sites plus favorables sous l'influence de pics thermiques (thermal spikes) générés par le bombardement.

ii) les contraintes thermiques sont induites par la différence entre les coefficients d'expansion thermique de la couche,  $\alpha_f$ , et du substrat,  $\alpha_s$ , ainsi que par l'écart entre la température de dépôt ( $T_0$ ) et la température à laquelle est mesurée la contrainte ( $T_{mes}$ ). Dans le cas où les coefficients de dilatation thermique sont indépendants de la température, la déformation induite par les contraintes thermiques dans le film,  $\varepsilon_{th}$ , s'exprime à l'aide de la formule [99]:

$$\varepsilon_{th}(T_{mes}) = (\alpha_s - \alpha_f)(T_{mes} - T_0). \quad (2.14)$$

Ensuite, en utilisant la loi de Hook, on peut alors calculer les contraintes thermiques présentes dans la couche mince:

$$\sigma_f = \frac{E_f}{1-\nu_f} (\alpha_s - \alpha_f)(T - T_0), \quad (2.15)$$

avec  $E_f$  et  $\nu_f$ , le module Young et le coefficient de Poisson du film, respectivement.

iii) les contraintes extrinsèques sont engendrées par les interactions entre la couche et son environnement. En particulier, à la fin de dépôts sous vide, une fois la remise à l'air effectuée, la couche fraîchement déposée sera en contact avec de l'oxygène, de l'eau ou d'autres contaminants. Ces derniers peuvent s'adsorber ou s'absorber dans la couche et en modifier l'état d'équilibre générant ainsi des contraintes supplémentaires dans l'échantillon [100]. Ainsi, l'absorption de molécule polaire dans les pores d'une couche mince peut générer des contraintes en tension ou en compression [101, 102]. Le signe de ces contraintes dépend de l'orientation relative de chaque dipôle et donc de la chimie de surface des pores de la couche alors que la valeur dépend de la taille des pores. Plus les pores seront larges, plus les dipôles seront éloignés et leurs interactions seront donc plus faibles. Hirsch exprime la force exercée par les dipôles présents à la surface des pores grâce à la formule suivante [101] :

$$F \approx \frac{\beta^2 n_{mol}^2 t_f}{a}, \quad (2.16)$$

avec  $\beta$  le moment dipolaire,  $n_{mol}$  le nombre de molécules polaires adsorbées par unité de surface,  $t_f$  l'épaisseur de la couche et  $a$ , le rayon des pores. Dans les cas des couches minces pour l'optique ophtalmique, les contraintes extrinsèques sont principalement reliées à l'absorption de molécules d'eau à l'intérieur des couches généralement colonnaires et poreuses. Elles peuvent aussi être engendrées par une différence de coefficient de dilatation hygroscopique entre la couche et le substrat plastique par exemple [102]

Une fois les propriétés des couches minces déconvoluées de celles du substrat et les contraintes internes connues, il est nécessaire de caractériser l'adhésion de la couche mince et la résistance à l'usure du système substrat/revêtement qui sont deux caractéristiques essentielles à la compréhension de l'endommagement des verres ophtalmiques.

## 2.3 Comportement tribologique

Le terme *tribologie*, issu de la concaténation des mots grecs « *tribein* » (frotter) et « *logos* » (discours, étude) n'a été introduit que très récemment par le *British Government committee*, en 1966 [103]. C'est pourtant un domaine d'étude très ancien dont les premiers exemples connus remontent à la préhistoire avec la maîtrise du feu (frotter des silex ou des

morceaux de bois) ou encore au temps des Égyptiens avec le déplacement de statues, d'obélisques ou autres lourdes pierres de taille nécessitant la diminution du frottement pour en faciliter le déplacement [104]. La tribologie signifie donc étude du frottement et par extension étude des contacts en mouvement. Elle englobe l'étude de la friction (et de la lubrification) mais aussi l'étude de l'usure et est présente dans de nombreux champs d'application qui vont de l'aérospatiale à l'agriculture en passant par l'industrie textile. Plus récemment, la tribologie a suscité l'intérêt des biologistes ou encore de la microélectronique, avec notamment le développement des MEMS (*Microelectromechanical systems*) [105]. Elle est donc à la base une science pluridisciplinaire faisant intervenir des notions de matériaux, de chimie, de mécanique ou encore de physique et peut être définie comme la science du frottement et de l'usure.

### 2.3.1 Le frottement

Le frottement trouve son origine dans le glissement, dans le roulement ou dans une combinaison des deux mouvements. Hors lubrification, le frottement est en général plus faible en roulement qu'en glissement mais dans les deux cas le mouvement peut se décomposer en deux étapes : une étape de « collage » et une étape de « glissement » qui sont connues sous le terme anglais de stick/slip (coller/glisser). Ce phénomène est un phénomène périodique qui se manifeste par exemple par de la production de son (craie sur le tableau, archet sur la corde du violon,...)[106]. Une des autres manifestations du stick/slip, l'une des plus spectaculaires, sont les tremblements de terre. On y retrouve une phase d'accumulation d'énergie (stick) à l'interface de deux plaques tectoniques puis une phase de rupture d'équilibre et de mise en mouvement (slip) de ces deux plaques.

Le frottement se caractérise par la force qui s'oppose au mouvement de deux solides en contact et en mouvement l'un par rapport à l'autre. On distingue deux coefficients de frottement : un coefficient de frottement statique,  $\mu_s$ , et un coefficient de frottement dynamique,  $\mu_d$ . Le coefficient de frottement statique représente le rapport entre la force tangentielle nécessaire pour initier le mouvement d'un solide par rapport à l'autre et la force normale appliquée au contact. Le coefficient dynamique représente quant à lui le rapport entre la force tangentielle nécessaire à la perpétuation du mouvement et cette même force normale.  $\mu_d$  est dans la majeure partie des cas,

très inférieur à  $\mu_s$ . Dans les deux cas, le coefficient de frottement est le rapport entre la force tangentielle  $F_t$  et la force normale  $F_n$ .

$$\mu = \frac{F_t}{F_n}, \quad (2.17)$$

Il semblerait que le premier à avoir étudié le coefficient de friction soit Leonardo da Vinci dont les esquisses représentant ses expériences n'ont été retrouvées qu'en 1967 [107]. Il pratiqua par exemple des essais de plan incliné où le coefficient de frottement correspond à l'angle d'inclinaison nécessaire pour faire bouger l'objet reposant sur une surface (coefficient statique). De ses expériences, Leonard de Vinci tire la conclusion que le frottement produit deux fois plus d'effort si le poids est doublé et qu'il ne dépend pas de la géométrie du contact. Ceci permet d'introduire une notion importante de la tribologie : la notion de surface de contact apparente (Figure 2.14). En effet, les forces en tribologie s'exercent sur la surface de contact réelle entre les deux solides et non sur les surfaces apparentes. Il sera proposé plus tard que si le coefficient de frottement ne dépend pas de la géométrie du contact c'est donc qu'il y a toujours la même surface de contact réelle quelle que soit la surface de contact apparente.

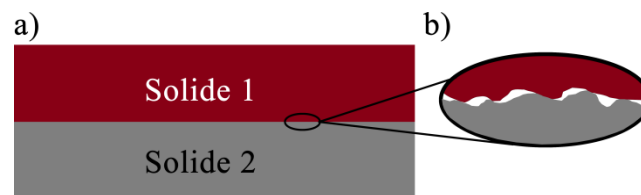


Figure 2.14 : Schéma des notions de a) surface de contact apparente et de b) surface réelle de contact.

Avec les travaux de Leonardo da Vinci puis ceux d'Amontons (17<sup>e</sup> siècle) et de Coulomb (18<sup>e</sup> siècle), les premières lois de la tribologie ont été énoncées :

- Le coefficient de frottement est indépendant de la charge (première loi d'Amontons)
- Le coefficient de frottement est indépendant de la surface de contact apparente (deuxième loi d'Amontons)

- Le coefficient de frottement est indépendant de la vitesse (loi de Coulomb). Cette loi est quasiment toujours vérifiée pour les contacts secs mais pas pour les contacts en lubrification.
- Le coefficient de frottement est plus élevé en statique qu'en dynamique  $\mu_D < \mu_S$
- Le coefficient de frottement augmente avec l'augmentation de la rugosité

Les recherches menées depuis ont révélé l'importance de la lubrification. Plus spécifiquement, Maurice Godet a mis en évidence le rôle du *troisième corps* qui représente tous les corps interstitiels présents à l'interface entre les deux objets en contact (graisse, huile, eau, poussière, débris,...) [108] . Ce troisième corps augmente ou diminue ce qu'on appelle la commensurabilité des surfaces (deux surfaces commensurables s'emboîtent parfaitement) et donc influence directement le frottement. À plus petite échelle, le frottement est toutefois lié à la géométrie du contact réel car il dépend de la répartition des contraintes sur le contact. Il est aussi influencé par l'affinité chimique entre les matériaux, la température ou encore l'environnement (humidité, gaz en présence,...). Ainsi ce coefficient de frottement n'est pas une propriété d'un matériau mais est défini selon le système mis en jeu et les conditions d'expérimentation.

Si dans le cas des freins on cherche à augmenter le frottement pour améliorer leur efficacité, dans la plupart des applications on souhaite le minimiser car il est source d'usure et donc à l'origine du vieillissement et de la rupture des pièces mécaniques et notamment des pièces revêtues. Dans la partie suivante, nous décrirons les différentes sources d'usure par frottement ainsi que leurs mécanismes.

### 2.3.2 L'usure par frottement

La tribologie s'intéresse au frottement mais a aussi pour but de quantifier l'usure définie comme la détérioration progressive des propriétés d'un matériau par usage répété. L'usure est un phénomène d'altération irréversible des surfaces qui peut être nécessaire, comme pour écrire avec une craie ou pour aiguiser les outils de coupe, mais qui la plupart du temps est non désiré étant la cause des défaillances des systèmes mécaniques.

On distingue plusieurs types d'usures : l'usure par frottement (abrasion, adhésion), l'usure par impacts (cavitation, érosion par particules solides ou liquides), l'usure par attaque chimique (corrosion, corrosion de contact, dissolution,...) ou encore l'usure par fatigue (fatigue thermique, fretting fatigue,...). Ces mécanismes n'entraînent pas forcément à eux seuls une usure sévère mais peuvent, s'ils sont couplés les uns aux autres, avoir des conséquences désastreuses sur l'intégrité des matériaux par des effets synergétiques entre les phénomènes comme dans le cas de la tribocorrosion [109].

L'usure par adhésion a lieu lorsqu'au niveau des aspérités en contact il y a transfert de matériau d'une pièce à une autre par soudage ou par formation d'un alliage par diffusion (si les deux matériaux sont compatibles). Il peut aussi y avoir formation de débris par rupture adhésive du revêtement ou rupture cohésive d'un des matériaux. Le modèle le plus répandu pour la quantification de l'usure adhésive est celui développé par Archard. Il permet de calculer le coefficient d'usure du matériau en appliquant la formule empirique [110] :

$$V = k_{adh} A_c L, \quad (2.18)$$

avec  $V$  le volume enlevé,  $k_{adh}$  le coefficient d'usure par adhésion,  $A_c$  l'aire de contact et  $L$  la distance parcourue. En initiant la création de débris et de particules (Figure 2.15a), l'usure par adhésion est souvent initiatrice d'usure par abrasion.

L'usure par abrasion se divise en deux catégories (Figure 2.15b), l'usure à 2 corps et l'usure à 3 corps. Dans le premier cas, des particules dures enchâssées dans un des solides abrasent l'autre surface, tandis que dans le deuxième cas, les particules sont libres dans le contact. L'abrasion peut être découpée en trois modes : la découpe, la formation de coin et le labourage[111]. En 1965, Rabinowicz propose un modèle pour la quantification de l'usure par abrasion [112] :

$$V = k_{ab} \frac{P}{H} L, \quad (2.19)$$

avec  $V$  le volume enlevé,  $k_{ab}$  le coefficient d'usure par abrasion,  $P$  la charge appliquée et  $H$  la dureté du matériau le plus mou. Si l'on considère un contact parfaitement plastique,  $P/H$  sera alors égal à l'aire de contact  $A_c$ . Il apparaît alors que l'Équation 2.18 et l'Équation 2.19 sont équivalentes et que le taux d'usure est toujours proportionnel à la surface de contact. On peut donc définir une loi plus générale régissant le taux d'usure de contact elasto-plastique [113] :

$$V = k_{ep} A_c L, \quad (2.20)$$

avec  $k_{ep}$  le coefficient d'usure élastoplastique qui dépend de  $k_{adh}$  et  $k_{ab}$ .

L'usure par perte d'adhésion et par abrasion sont les deux phénomènes les plus étudiés, mais pour les tests en lubrification ou en présence de gaz réactifs, il n'est pas rare de voir des manifestations de tribocorrosion ou de dissolution par attaque chimique. Quand la sollicitation appliquée est cyclique, on trouve aussi des phénomènes de fatigue. Une usure sévère par écaillage peut alors se produire suite à la jonction de micro fissures sous le contact qui finissent par rejoindre la surface (Figure 2.15c).

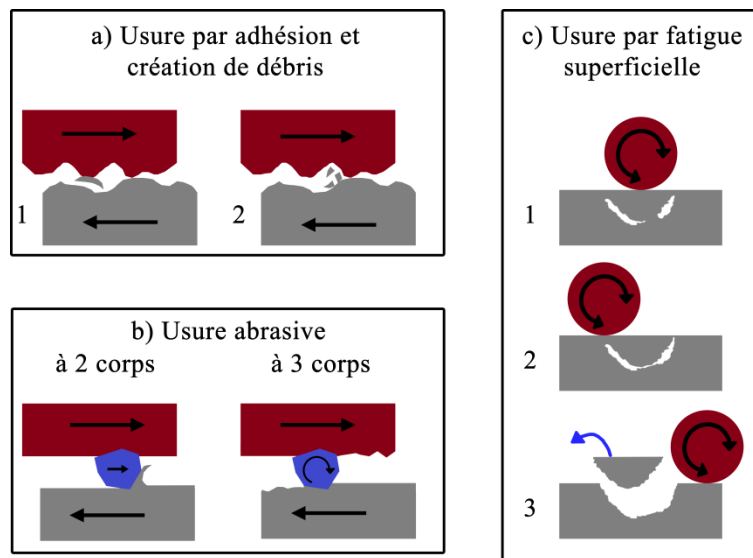


Figure 2.15 : Schéma de a) l'usure par adhésion, transfert de matériaux puis création de débris, b) l'usure abrasive à 2 et à 3 corps, c) l'usure par fatigue superficielle par propagation de microfissures sous la surface jusqu'à création de débris par écaillage.

Le plus souvent, lors de conditions réelles d'utilisation, les contacts et les phénomènes tribologiques mis en jeu sont multiéchelles (Figure 2.16) et les principaux paramètres affectant l'usure sont la charge appliquée, les vitesses relatives de déplacement, la dureté et la ténacité des matériaux en présence, l'affinité chimique entre les matériaux ainsi que l'environnement de travail (température, lubrifiant, atmosphère gazeuse). D'une manière générale, il est rare qu'un seul de ces mécanismes intervienne, et l'usure est majoritairement une combinaison de phénomènes qu'il est nécessaire de décorréler afin d'identifier les sources d'usure et d'améliorer la durée de vie en service des produits par le traitement de surface adéquat.

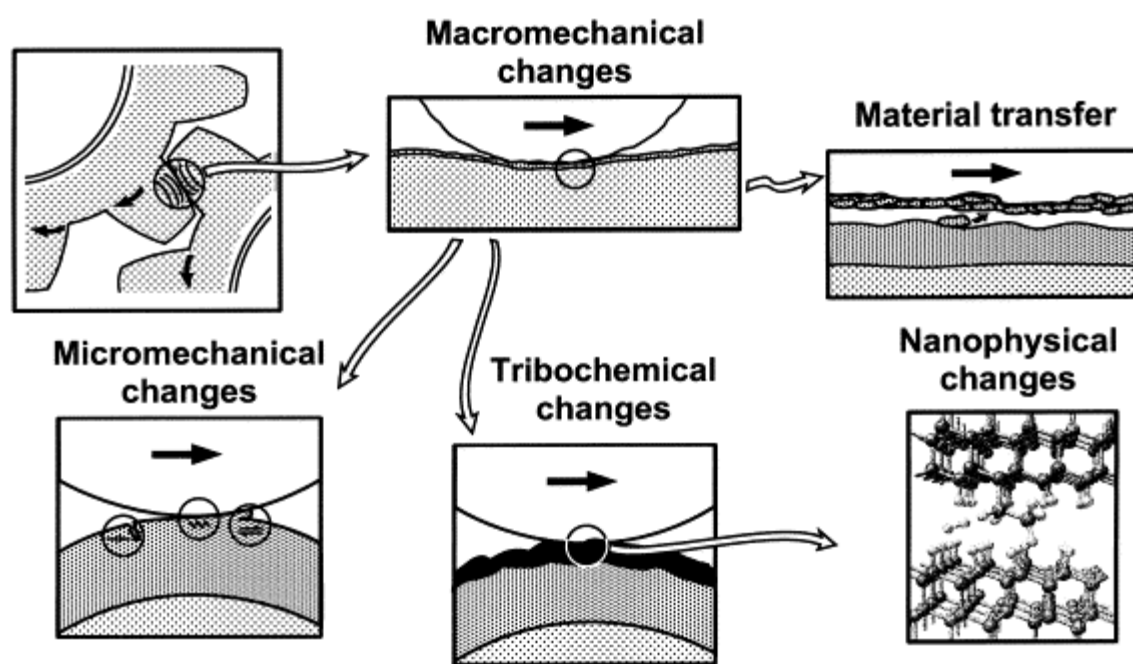


Figure 2.16 : Aspect multiéchelle et aspect multiphénomène de la tribologie : transformation micro et macro mécanique, transfert de matière, évolution tribochimique du contact, changement des liens chimiques [114].

### 2.3.3 Tribologie des couches minces et notion de contact à aspérité unique

Dans le cas des couches minces, quatre paramètres sont primordiaux pour contrôler la tribologie des systèmes revêtus : les duretés relatives du substrat, du revêtement et de l'antagoniste, l'épaisseur du revêtement, la taille et la forme des débris, ainsi que la dureté des débris présents dans la trace d'usure [115]. On dénombre douze situations de contact qui se regroupent en huit mécanismes d'usure de couches minces (Figure 2.17) parmi lesquels on



retrouve ceux décrits plus haut mais aussi la déformation plastique, la fracture ou encore la délamination de la couche. La décorrélation des phénomènes engagés implique l'étude minutieuse des débris (taille, géométrie), des traces d'usure (sur la pièce à tester et sur l'antagoniste) mais aussi des conditions de contact (pression de contact) et des régimes de déformation mis en jeu (élastique, élastoplastique, rupture). Il est cependant difficile d'accéder à ce type d'information dans les systèmes tribologiques traditionnels où les contacts sont généralement macroscopiques et où l'étude de l'usure n'est effectuée qu'après essai donc de manière *post mortem*. Ainsi, deux nouvelles tendances sont récemment apparues en tribologie : la tribologie à aspérité unique et la tribologie *in situ*.

### 2.3.3.1 Tribologie à aspérité unique :

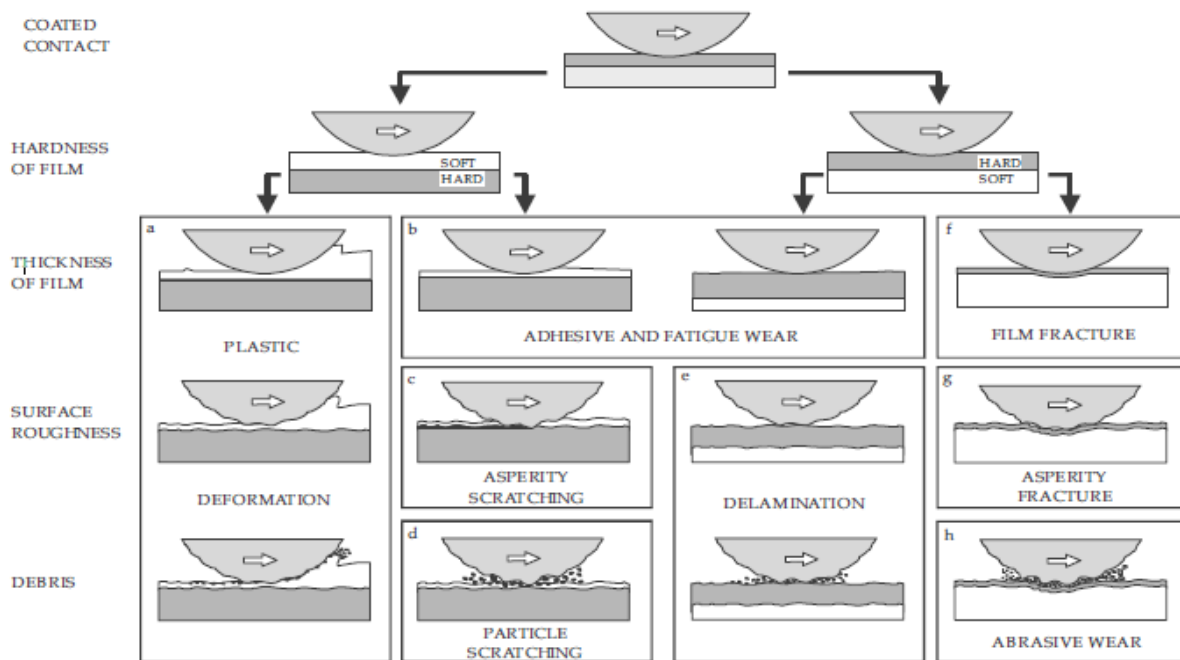


Figure 2.17 : Schéma des douze types de contact regroupés en huit mécanismes d'usure en tribologie des couches minces [115].

La tribologie à aspérité unique permet de simplifier au maximum les conditions de contact afin d'en connaître notamment la pression. S'il existe plusieurs systèmes permettant l'obtention de telles conditions, dans la majorité des cas la configuration adoptée implique l'utilisation d'un plan et d'une pointe sphérique ou conique. Employé à la micro ou à la nanoéchelle, ce nouveau

concept tribologique a notamment permis de remettre en cause la première loi d'Amontons et de découper le coefficient de friction en trois contributions. Ainsi, le coefficient de friction apparent comprend une contribution liée à l'adhésion entre la pointe et l'échantillon,  $\mu_a$ , une contribution liée à la déformation plastique engendrée par le phénomène d'indentation et de labourage,  $\mu_p$ , et enfin, une contribution liée aux contraintes internes dans le revêtement  $\mu_c$ , [116-118] :

$$\mu = \mu_p + \mu_c + \mu_a. \quad (2.21)$$

Dans l'équation 2.22,  $\mu_a$  et  $\mu_c$  peuvent être considérées comme des constantes pour un trio pointe/couche mince/substrat. En revanche, le terme  $\mu_p$  dépendra du mode de déformation engendré et du taux de plasticité développé dans l'échantillon. Il en résulte alors que  $\mu$  dépendra de la charge appliquée ce qui est en contradiction avec la première loi d'Amontons.

Plus tard, avec l'avènement des microscopes électroniques à balayage (MEB) ou en transmission (MET), ainsi que celui des microscopes à force atomique (AFM), deux phénomènes d'usure atome par atome à la nanoéchelle ont pu être mis en évidence. Un premier phénomène d'usure atomistique par adhésion dans lequel les atomes sont transférés de l'échantillon à la pointe en suivant une loi d'Arrhenius [119-121] et un autre phénomène d'usure abrasive à l'échelle atomique où les atomes sont cette fois-ci déplacés d'un site à un autre sur la surface de l'échantillon sans qu'il y ait transfert de matière vers la pointe [113]. Il est à noter que les concepts d'usure par adhésion et par abrasion à l'échelle nanométrique diffèrent de ceux à l'échelle macroscopique. En effet, les phénomènes de déformation plastique, de propagation de fissure et de fatigue de surface ne peuvent être prédominants à l'échelle de quelques couches atomiques et l'adhésion est alors reliée aux forces verticales de Van der Waals [119] tandis que l'abrasion est reliée aux forces de cisaillement intervenant dans le contact [122]. Ainsi, à l'échelle atomique, le volume usé peut se calculer de la manière suivante [113] :

$$V = k_{at} A_c L, \quad (2.22)$$

avec  $k_{at}$  le coefficient d'usure à l'échelle atomique défini par :

$$k_{at} = \omega_0 e^{\left(-\frac{\Delta U}{k_b T}\right)} \frac{V_{at}}{A_{c/n} V_s}, \quad (2.23)$$

avec  $\Delta U$  l'énergie d'activation de l'usure,  $\omega_0$  le facteur préexponentiel de la loi d'Arrhenius,  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $A_{c/n}$  la surface de contact pour un atome,  $V_{at}$  le volume atomique,  $V_s$  la vitesse de la pointe. Ainsi, contrairement à ce qui est énoncé par la loi de Coulomb, à l'échelle atomique le taux d'usure va dépendre de la vitesse de glissement et plus le déplacement sera rapide, moins il y aura de transfert d'atomes.

Le test de rayure est l'un des autres tests fréquemment utilisés dans l'étude tribologique des surfaces et des couches minces. Il n'a pas pour utilité première de mesurer l'usure des matériaux mais plutôt de déterminer la résistance à la rayure d'un échantillon [123] ou encore l'adhésion des revêtements [124, 125]. L'adhésion est définie par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) comme "l'état dans lequel deux surfaces sont maintenues ensemble par les forces interfaciales" [126]. Ces forces de liaison peuvent être de Van der Waals, électrostatiques ou chimiques [117]. Lors d'un test de rayure, une pointe balaye la surface de l'échantillon en appliquant une force normale constante, progressive ou progressive incrémentale afin de solliciter l'interface couche/substrat pour en évaluer l'adhérence. Les pointes utilisées sont majoritairement des pointes en diamant, de type Rockwell C, de rayon de courbure variable (la pointe la plus utilisée est la pointe de rayon 200  $\mu\text{m}$ ). Lors de test à force progressive, la pointe laisse sur l'échantillon une trace présentant différents modes de déformation et de défaillance (Figure 2.18). L'analyse de cette trace permet d'étudier le comportement tribologique de l'échantillon en repérant les charges critiques associées à ces différents modes. Bien que, depuis plusieurs décennies, le test de rayure soit utilisé pour caractériser l'adhésion des couches minces, il reste difficile d'extraire des valeurs quantitatives d'énergie de surface [127]. L'adhésion est alors simplement assimilée à la force critique nécessaire à la rupture adhésive de la couche. Néanmoins, parmi les quelques 300 tests d'adhésion déjà recensés par Mittal en 1995 [128], le test de rayure reste le plus fréquemment employé dans l'industrie et le milieu académique pour sa facilité de mise en œuvre. La difficulté de l'évaluation quantitative de l'adhésion vient principalement de la complexité du champ de contrainte créé par la pointe, d'autant plus que ce dernier dépend grandement des propriétés mécaniques du système complet.

De plus, l'analyse des modes de défaillance n'est pas toujours aisée et l'utilisateur doit s'assurer d'être en présence de ruptures adhésives et non cohésives. Ainsi, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de tests tribologiques, la tendance actuelle est à l'ajout de caractérisations *in situ* permettant une observation directe des processus en présence et notamment les phénomènes transitoires tels que la viscoélasticité, la propagation de fissure, ou la cinétique de création de tribofilms [129, 130].

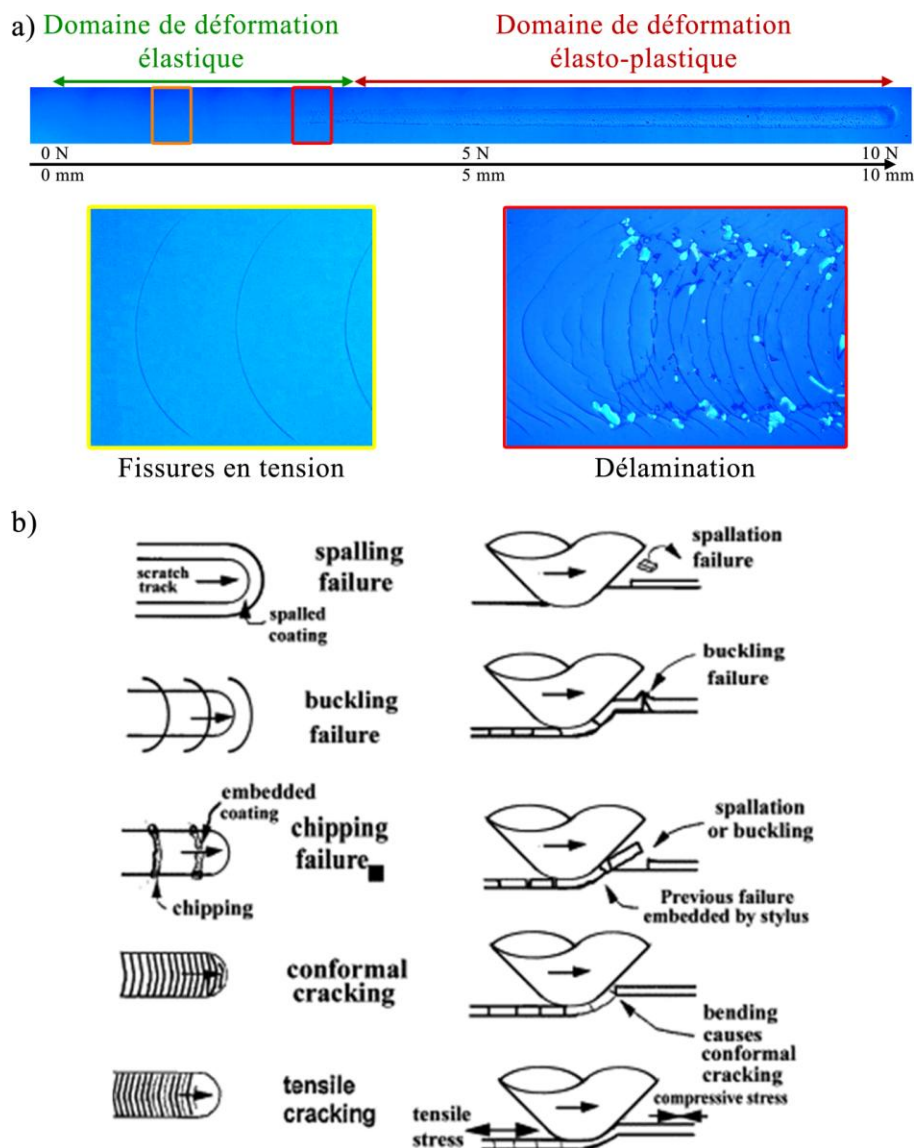


Figure 2.18 : a) Régime de déformation et modes de défaillance de couches minces sur polymère lors d'un test de rayure de 0 à 10 N sur une distance de 10 cm avec une pointe de diamètre 200  $\mu\text{m}$ . b) Différents modes de défaillance de revêtements répertoriés lors de test de rayure [131].

### 2.3.3.2 Caractérisations et observations *in situ* en tribologie :

Le terme *in situ* vient du latin et signifie sur place. La tribologie *in situ* regroupe donc toutes les caractérisations et les observations effectuées pendant un test. L'un des premiers paramètres à avoir été étudié *in situ* a été la force tangentielle qui donne accès en temps réel au coefficient de frottement. Grâce à l'évolution du coefficient de frottement au cours du test, on peut aisément repérer différents modes d'usure, l'apparition de débris ou des phénomènes de fatigue. Suite au capteur de force tangentielle, les capteurs acoustiques permettant de repérer les endommagements par fissurations lors des tests ont été installés sur les tribomètres. Capteurs de force tangentielle et d'émission acoustique sont devenus très communs en tribologie.

Pour caractériser *in situ* les phénomènes se produisant au contact on trouve aujourd'hui dans la littérature beaucoup d'études couplant tribologie et spectrométrie Raman [132-134] ou test de corrosion [109, 135]. On trouve aussi de manière plus anecdotique des techniques de caractérisation telles que l'étude de la modification de plasmons de surface [133], la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée [136] ou encore la spectroscopie Raman en réflexion totale interne [137]. La majorité des articles de tribologie *in situ* sont consacrés à l'étude par spectroscopie Raman *in situ* des phénomènes d'usure. Dans le domaine des couches minces protectrices, c'est la technique la plus utilisée. Elle permet entre autres de suivre l'évolution chimique du troisième corps (oxydation,...) ainsi que les transferts de matière entre l'échantillon et la bille [132].

Pour les couches minces optiques, on peut utiliser des tribomètres couplés à un microscope et une caméra pour visualiser *in situ* l'interface entre les deux solides en contact (Figure 2.19). Que ce soit en configuration bille sur disque ou bille sur plan, il existe deux configurations dans lesquelles le contact est observable : soit au travers de la bille, soit au travers du substrat. Pour l'observation par la bille, il faut que celle-ci soit transparente ce qui limite grandement le choix des matériaux pour la contrepartie. On trouve essentiellement dans la littérature l'utilisation de bille de saphir [132, 137] ou de verre [137]. En revanche, comme les couches minces optiques sont déposées majoritairement sur des substrats transparents, il est aisé d'observer le contact à travers ce dernier et il n'y a donc plus de limitation pour la contrepartie en termes de géométrie ou de matériaux.

La visualisation *in situ* du contact permet d'observer des phénomènes non accessibles à une visualisation *post mortem* du test. On a en effet accès dans les configurations de la Figure 2.19 à tous les phénomènes de déformations en contact ainsi qu'à tous les phénomènes de déformations transitoires ou temporels. Par exemple, on peut étudier les effets viscoélastiques en rayure [138] ou les effets viscoélastiques en chargement sans glissement [139]. On peut aussi visualiser le fluage et donc les effets viscoplastiques des matériaux [139]. Enfin, l'avantage majeur de l'observation *in situ* du contact est l'accès direct à l'aire de contact projetée entre la pointe et le matériau. Ce paramètre essentiel dans toute analyse impliquant la mécanique du contact (tribologie, indentation,...) n'est généralement qu'estimé et cette estimation est l'une des principales sources d'erreur dans les analyses standards. Grâce à un tribomètre couplé à un dispositif constitué d'un objectif de microscope et d'une caméra, il est aussi possible d'étudier les plasmas tribo-induits [140]. On peut donc accéder à l'émission UV pour analyser les transitions électroniques présentes ou à l'émission infrarouge pour analyser la température du contact [141].

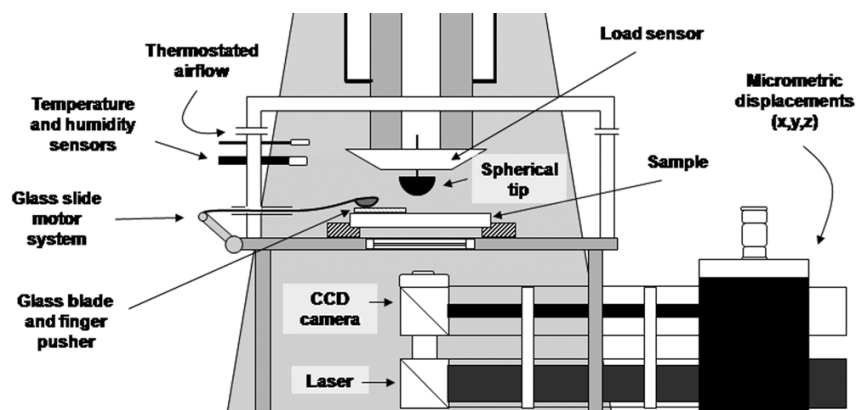


Figure 2.19 : Schéma d'un tribomètre pion sur plan avec système d'observation du contact à travers l'échantillon [139].

Aujourd'hui, les phénomènes d'usure sont assez bien compris à l'échelle micro et macroscopique et la tendance est à l'étude des phénomènes à l'échelle nanométrique (études par observations AFM [142], MEB [143] ou encore MET [144-146]). À cette échelle, les modèles d'Archard et de Rabinowicz ne s'appliquent plus et d'autres modèles d'usure sont développés. Ils sont basés sur les cinétiques des réactions chimiques qui créent ou rompent les liaisons atomiques et donc sur un mécanisme d'usure atome par atome fortement influencé par les contraintes mécaniques présentes à la surface de l'échantillon [120, 121, 146].

## CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

### 3.1 La fabrication des couches

Il existe plusieurs techniques de dépôt de couches minces optiques dont les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) et les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) qui sont des techniques de dépôt sous vide [147, 148]. Les dépôts sous vide sont les techniques privilégiées car ils permettent un contrôle suffisant des épaisseurs et de la pureté des couches déposées garantissant l'obtention de la fonction optique désirée. Pour les applications ophtalmiques, les couches déposées devront répondre à certains critères de qualité optique afin d'être propices au design d'empilements antireflets. Idéalement, les couches bas indice ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiOCH}$ ) devront avoir un indice de réfraction inférieur à 1,50 et les couches haut indice ( $\text{TiO}_2$ ) devront avoir un indice de réfraction supérieur à 2,0. Ceci permet de garantir un bon contraste d'indice facilitant la conception des filtres interférentiels. Les matériaux devront aussi être peu absorbants avec des coefficients d'extinction se situant en dessous de 0.001 et ne pas diffuser la lumière visible afin de minimiser les pertes optiques en transmission.

#### 3.1.1 Le bâti de dépôt

##### 3.1.1.1 Le système de pompage et mesure du vide

Le bâti de dépôt choisi pour ce projet est un bâti de dépôt PVD pilot Boxer Pro de la compagnie Bühler Leybold Optics couramment utilisé dans l'industrie ophtalmique (Figure 3.1). La chambre de dépôt a un volume d'approximativement  $0,7 \text{ m}^3$ . Le pompage primaire s'effectue à l'aide d'une pompe à palette couplée à une pompe Roots qui permet d'améliorer le rendement de pompage sans toutefois diminuer le vide limite accessible. Le vide secondaire est quant à lui obtenu à l'aide d'une pompe turbomoléculaire (même si les pompes à diffusion d'huile sont plus largement employées dans les usines de production). Les parois du réacteur sont tapissées d'un circuit de refroidissement constituant un piège à froid. Ce dispositif, appelé piège Meißner, améliore le rendement de pompage en captant les molécules d'eau de la chambre. Le système à vide permet d'atteindre une pression limite d'environ  $10^{-3} \text{ Pa}$ . Le temps nécessaire pour atteindre cette pression depuis la pression atmosphérique est d'environ 90 min. Afin de mesurer le vide à l'intérieur de la chambre, deux types de jauges sont installées : une jauge baratron, manomètre à

mesure capacitive, pour les mesures de vide primaire (de  $10^5$  Pa à  $10^{-1}$  Pa) ainsi qu'une jauge de Penning, manomètre à ionisation à cathode froide, pour les mesures de vide secondaire (entre  $10^{-1}$  Pa et  $10^{-3}$  Pa).

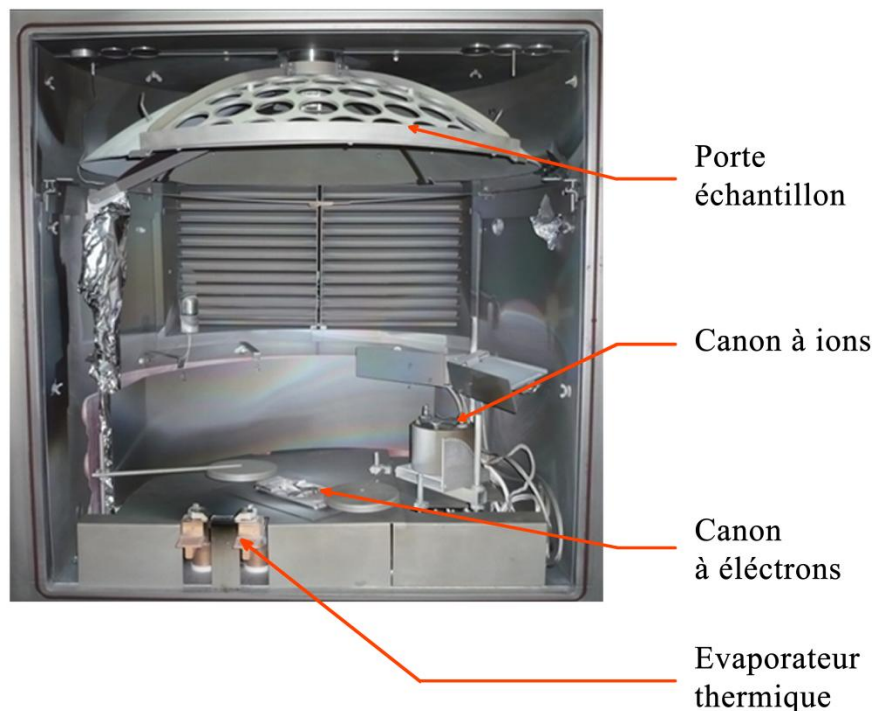


Figure 3.1 : Photographie de l'intérieur de la chambre de dépôt.

### 3.1.1.2 Le porte échantillon

Le porte échantillon en forme de calotte sphérique (Figure 3.2), appelé carrousel, peut contenir jusqu'à 69 lentilles d'un diamètre de 65 mm. Il est constitué de trois secteurs amovibles eux-mêmes constitués de 4 couronnes. Afin de garantir l'uniformité des dépôts sur tout le porte échantillon, celui-ci est mis en rotation lors des dépôts à une vitesse de 20 tours par minute et un cache de répartition spécialement conçu est apposé entre la source d'évaporation et les lentilles. Enfin, au centre du carrousel, on trouve une microbalance de quartz (QCM : Quartz Cristal Microbalance) utilisée pour la mesure et l'asservissement des vitesses de dépôt.



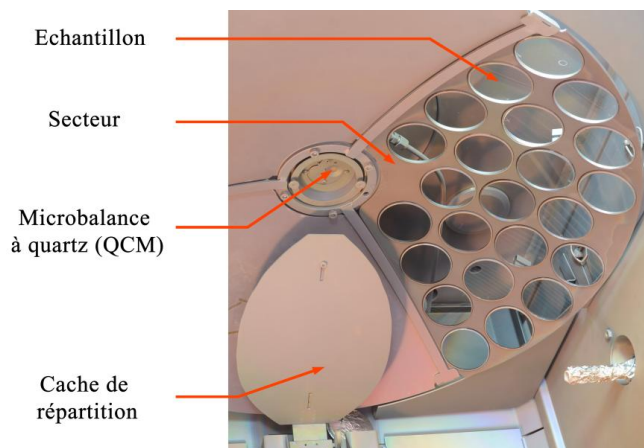


Figure 3.2 : Photographie du porte-échantillon.

### 3.1.1.3 Le canon à électrons

La machine est équipée d'un canon à électrons (Leybold HPE6) présenté en Figure 3.3 qui sert à évaporer les matériaux à déposer. Il est muni d'un filament (1) qui produit le faisceau d'électrons (3). Ce faisceau est ensuite défléchi par l'aimant (2) et vient frapper le matériau à évaporer (5) placé dans le creuset (7). Un électroaimant (6) permet d'assurer un balayage contrôlé de la cible à évaporer afin d'obtenir une évaporation homogène sur l'ensemble celle-ci. Le canon à électrons sera utilisé pour le dépôt des couches de  $\text{TiO}_2$  ainsi que pour les couches de  $\text{SiO}_2$ .

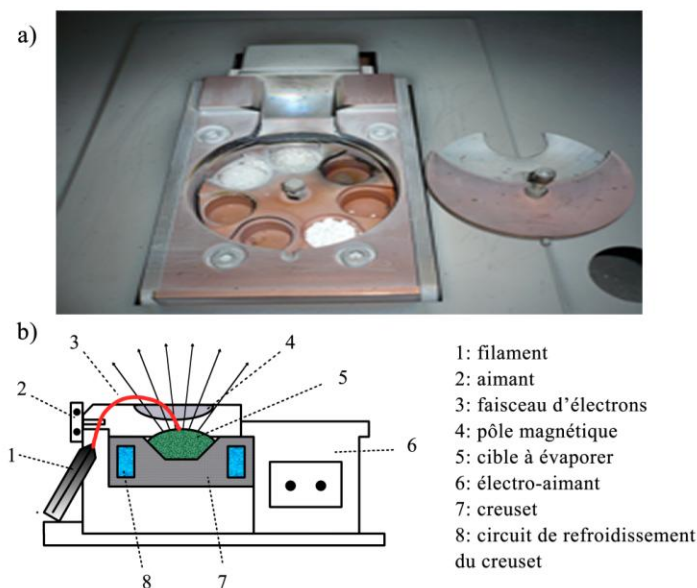


Figure 3.3 : a) photographie du canon à électrons Leybold HPE6 utilisé pour les dépôts de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$  et b) schéma de principe du canon.

### 3.1.1.4 Le canon à ions

Le bâti possède aussi un canon à ions de type effet Hall (EH-1000, Kaufman & Robinson inc.) [149]. Il est constitué d'un filament de tungstène qui fait office de cathode émissive et de neutraliseur (Figure 3.4) et son principe de fonctionnement est schématisé sur la Figure 3.4b. Le carburant du canon à ions (gaz à ioniser) est introduit en (9). Il peut être constitué d'un gaz unique (argon, krypton, oxygène,...) ou d'un mélange de gaz. Le filament servant de cathode en (6) émet les électrons (2) qui, accélérés par le champ électrique, se dirigent vers l'anode. Le champ magnétique, créé par un aimant permanent (10), oblige les électrons à avoir une trajectoire hélicoïdale le long des lignes de champ (5). Ceci permet d'augmenter le parcours des électrons entre la cathode et l'anode et d'augmenter ainsi le nombre de collisions entre les électrons et les atomes du gaz à ioniser (9). Avec cette méthode, on arrive à obtenir des rendements d'ionisation, nombre d'ions créés (1) divisé par le nombre d'électrons servant à l'ionisation (2), bien supérieur à un. Le mélange d'électrons, d'ions et de neutres ainsi formé constitue ce que l'on appelle un plasma. Les ions positifs du plasma sont accélérés par le champ électrique et sortent de la source sous forme d'un faisceau divergent (3). Ils sont partiellement neutralisés par une partie des électrons émis par la cathode (4). Les principaux paramètres influant sur le fonctionnement du canon à ions sont la nature et le débit de gaz, la tension d'anode, ainsi que le courant de cathode. Comme beaucoup d'appareillages, les canons à ions connaissent un régime de fonctionnement transitoire à l'allumage pouvant être très nuisible au dépôt. Afin de stabiliser les sources, il est nécessaire de les mettre en route un certain temps avant leur utilisation [150].

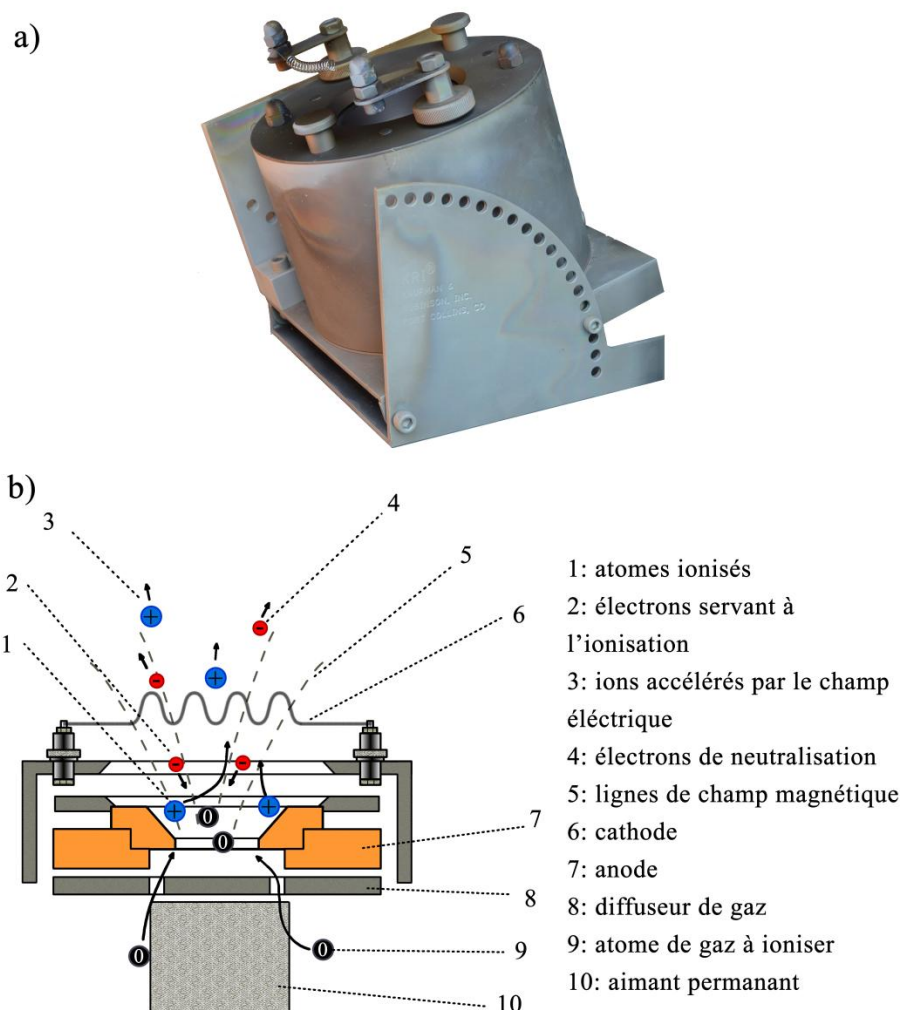


Figure 3.4 : a) photographie et b) schéma de principe d'un canon à ions à effet Hall.

Ce canon est originellement employé pour nettoyer les échantillons et créer des liaisons pendantes à la surface des substrats pour améliorer l'accroche des couches (IPC : ion pre-cleaning) [151, 152]. Il est aussi utilisé pour densifier les couches par un apport supplémentaire d'énergie sous forme de quantité de mouvement. Ce transfert d'énergie est généré par la collision entre les particules évaporées et les ions issus du canon à ions (IAD : Ion assisted deposition) [14, 147]. Dans le cadre du projet la source ionique servira à densifier les couches de  $\text{TiO}_2$  évaporées mais aussi à dissocier des précurseurs gazeux sur le principe des dépôts CVD (IBACVD : ion beam assisted CVD) [26, 27, 151]. Le même bâti sera donc utilisé pour déposer les matériaux hauts et bas indices de réfraction en utilisant une combinaison de techniques de PVD et de CVD.

### 3.1.2 Dépôt des couches de SiOCH

Les précurseurs organosiliciés tels que l'OMCTS (octaméthylcyclotetrasiloxane) et le HMDSO (hexaméthylidisiloxane) sont déjà utilisés sur silicium dans l'industrie de la microélectronique, mais aussi sur plastique dans d'autres domaines d'application (automobile, ophtalmique, agroalimentaire,...). Les couches organosiliciées possèdent la particularité d'avoir un caractère à la fois organique et minéral. Ainsi, selon les paramètres de dépôt (flux de précurseur, flux d'oxygène, pression, puissance, etc.), il est possible de décomposer à différents degrés les molécules du précurseur et par le fait même, d'obtenir un matériau à concentration variable de groupements organiques [27, 153]. Pour contrôler l'hybridité du matériau et donc contrôler les propriétés mécaniques, on peut soit varier les paramètres de dépôt (pression, ratio de gaz, puissance du canon à ions), soit co-déposer ce matériau à base de précurseurs organosiliciés avec de la silice évaporée par le canon à électrons [26]. On envisage ici de contrôler les propriétés des couches bas indice en alternant de fines couches de silice évaporées et de fines couches de silice issues de la décomposition des précurseurs organosiliciés. La période ainsi que la différence d'indice de réfraction devront être suffisamment faibles afin que ces couches nanostructurées puissent optiquement être considérées comme des couches uniques sur la gamme des longueurs d'onde visibles.

Le précurseur choisi pour cette étude est l'OMCTS ( $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4$ ) (Figure 3.5). Cette molécule peut être décomposée en différents groupements, des groupements de fin de chaîne ( $\text{Si-CH}_3$ ,  $\text{Si-H}$ , ...) et des groupements de réseaux ( $\text{Si-O}$ ,  $\text{Si-CH}_2$ , ...) [154]. Plus le ratio groupements de réseaux sur groupements de fin de chaîne est important, plus les chaînes dans les matériaux déposés sont longues et plus le matériau sera élastique (module faible).

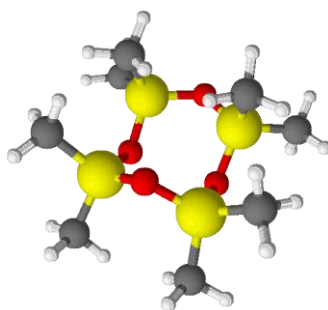


Figure 3.5 : Molécule OMCTS utilisée pour le dépôt de couches minces de SiOCH.

## 3.2 Caractérisation optique des revêtements

### 3.2.1 Caractérisation des propriétés optiques par ellipsométrie UV-visible

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Elle permet la caractérisation des épaisseurs des couches minces optiques (d'une fraction de couche monoatomique jusqu'à quelques micromètres) ainsi que leurs relations de dispersion liant les propriétés optiques  $n$  et  $k$  aux longueurs d'onde étudiées. L'ellipsométrie est une technique non destructive qui ne nécessite ni faisceau ni échantillon de référence. Insensible à la lumière ambiante et aux fluctuations de sa propre source lumineuse, cette technique ne requiert pas non plus de préparation spécifique d'échantillon ce qui lui confère une grande facilité de mise en œuvre.

Les équations de Fresnel sont à la base de la modélisation des propriétés optiques par mesure ellipsométrique. Elles impliquent que les coefficients de réflexion de lumière sur une surface ne sont pas identiques pour les deux polarisations  $s$  (*de l'allemand senkrecht*, perpendiculaire au plan d'incidence) et  $p$  (parallèle au plan d'incidence) du champ électrique (Figure 3.6).

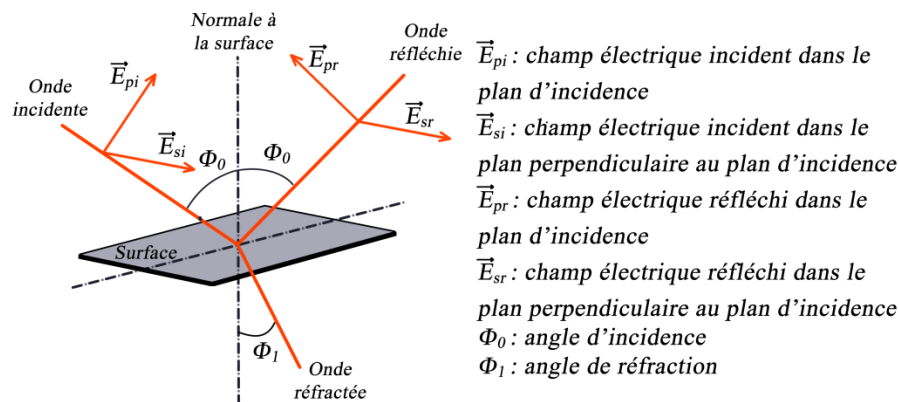


Figure 3.6 : Schéma de la réflexion de la lumière sur une surface idéale.

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon est caractérisée par deux coefficients de réflexion  $r_s$  et  $r_p$  agissant sur les deux composantes du champ électrique.

Ainsi, dans le plan d'incidence on obtient :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}}, \quad (3.1)$$

$$r_p = |r_p| e^{i\delta_p}, \quad (3.2)$$

avec pour la polarisation dans le plan d'incidence,  $E_{pi}$  le champ électrique incident,  $E_{pr}$  le champ électrique réfléchi et  $\delta_p$  le changement de phase après réflexion.

Dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence, le coefficient de réflexion s'écrit quant à lui :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}}, \quad (3.3)$$

$$r_s = |r_s| e^{i\delta_s}, \quad (3.4)$$

avec pour la polarisation perpendiculaire au plan d'incidence  $E_{si}$ , le champ électrique incident,  $E_{sr}$  le champ électrique réfléchi et  $\delta_s$  le changement de phase après réflexion.

Après réflexion à la surface de l'échantillon, l'onde électromagnétique se transforme en une onde elliptique que l'on analyse en ellipsométrie en mesurant  $\rho$  le rapport entre les coefficients  $r_s$  et  $r_p$ . Ce rapport permet d'aboutir à l'équation fondamentale de l'ellipsométrie :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s}, \quad (3.5)$$

$$\rho = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_p - \delta_s)}, \quad (3.6)$$

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta}, \quad (3.7)$$

où  $\psi$  et  $\Delta$  appelés angles ellipsométriques sont définis de la manière suivante:

$$\psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|, \quad (3.8)$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s. \quad (3.9)$$

Après avoir obtenu les angles ellipsométriques, ceux-ci sont comparés à ceux obtenus pour un modèle établi au préalable afin de retrouver les propriétés optiques des couches et leurs épaisseurs. Ce modèle doit comprendre une structure initiale, incluant des épaisseurs et des indices optiques initiaux pour chaque couche, mais aussi les propriétés optiques du substrat et du milieu ambiant.

La réponse optique des couches minces déposées au cours de ce projet a été mesurée en utilisant un ellipsomètre spectroscopique à angle variable à double compensateur rotatif (RC2 de la compagnie J.A. Woollam Co) dont la plage de longueur d'onde accessible se situe entre 200 nm et 1700 nm. Afin d'obtenir un modèle robuste, les mesures ont été effectuées selon quatre angles d'incidence ( $45^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $65^\circ$  et  $75^\circ$ ). Les spectres obtenus ont ensuite été analysés en utilisant le logiciel CompleteEASE (J.A. Woollam Co) afin d'extraire l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et l'épaisseur des films déposés.

### **3.2.2 Caractérisation chimique par ellipsométrie spectroscopique infrarouge**

Afin de caractériser les liens chimiques présents dans nos échantillons, des mesures par ellipsométrie spectroscopique infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un ellipsomètre IR-VASE (Infrared Variable Spectroscopic Ellipsometry, J.A. Woollam Co). La gamme de longueurs d'onde accessibles se situe dans le lointain infrarouge de 2  $\mu\text{m}$  à 30  $\mu\text{m}$ .

Ainsi, en combinant le principe de l'ellipsométrie présenté plus haut à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIRS), il est possible d'obtenir les épaisseurs des couches, leurs propriétés optiques ( $n$  et  $k$ ) mais aussi les liens chimiques présents dans les couches. Les spectres obtenus en ellipsométrie spectroscopique infrarouge présentent en effet des pics d'absorption issus de l'interaction entre la lumière incidente et les liaisons chimiques présentes dans l'échantillon. La position de ces pics dépend du type d'atome formant la liaison, du type de liaison, mais aussi du mode de vibration moléculaire mis en jeu (Figure 3.7). Cette technique est surtout employée dans notre étude pour estimer la teneur en eau des revêtements.

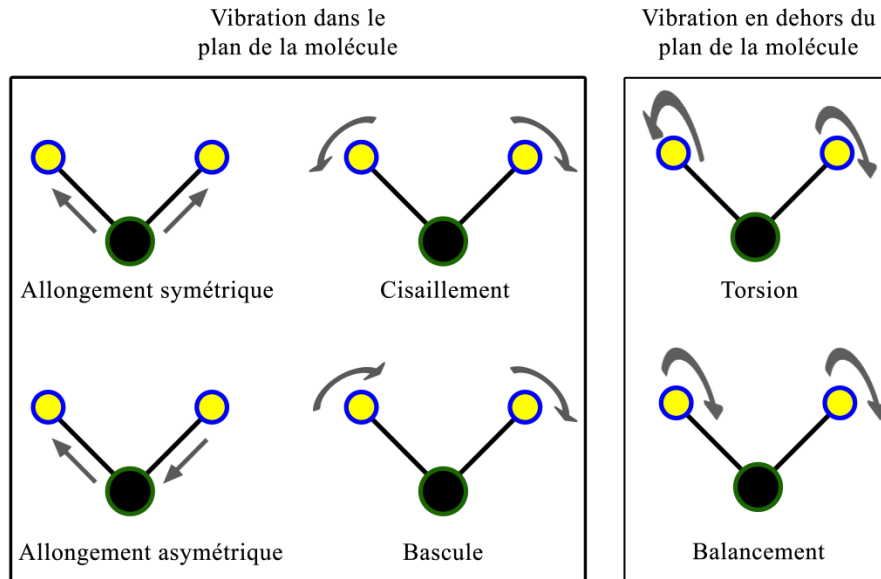


Figure 3.7 : Schéma des différents modes de vibration moléculaire.

### 3.3 Caractérisations mécaniques des revêtements

#### 3.3.1 Mesure des contraintes internes

Lorsque les couches minces présentent des contraintes mécaniques, elles exercent sur le substrat une certaine force proportionnelle à leur contrainte et à leur épaisseur engendrant une flexion de ce dernier. Pour les couches en compression, les forces de répulsion au sein de la couche génèrent une force parallèle à la surface du substrat sur laquelle elles sont déposées et orientée vers l'extérieur. Pour les couches en tension, il existe au contraire des forces d'attraction dans la couche qui engendrent une force parallèle à la surface revêtue, mais cette fois-ci orientée vers l'intérieur. Il en résulte alors une courbure de l'ensemble couche mince/substrat qui, selon que la contrainte soit en tension ou en compression, est positive ou négative (Figure 3.8). La méthode choisie pour le calcul de la contrainte repose sur la mesure de cette courbure ainsi que sur la formule de Stoney [155] qui permet d'extraire la contrainte moyenne,  $\sigma_f$ , dans la couche à partir de cette courbure :

$$\sigma_f = \frac{E_s}{(1 - \nu_s)} \times \frac{t_s^2}{6 \times t_f} \times \left( \frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right), \quad (3.10)$$



avec  $E_s$  le module d'Young du substrat,  $\nu_s$  son coefficient de poisson,  $t_s$  son épaisseur,  $t_f$  l'épaisseur du film,  $R_i$  la courbure initiale du système et  $R_f$  la courbure finale.

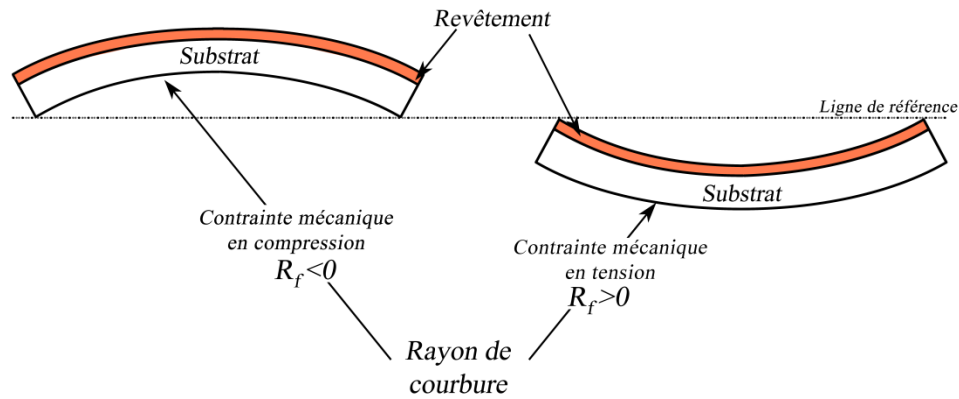


Figure 3.8 : Représentation schématique de l'effet des contraintes mécaniques dans les couches minces sur la courbure de l'ensemble couche mince/substrat.

Afin de connaître la courbure de l'échantillon un appareil kSA-MOS, de la compagnie K-space Associates inc., a été installé sur le bâti de dépôt. Le kSA-MOS émet une matrice de faisceaux lasers parallèles et la réflexion de ces faisceaux sur la face arrière de l'échantillon permet de recueillir une matrice de points dont l'espacement dépend de la courbure de l'échantillon (Figure 3.9). Ainsi, la mesure de l'espacement des points donne accès à cette courbure et l'évolution de cette dernière permet le suivi des contraintes mécaniques au cours du dépôt.

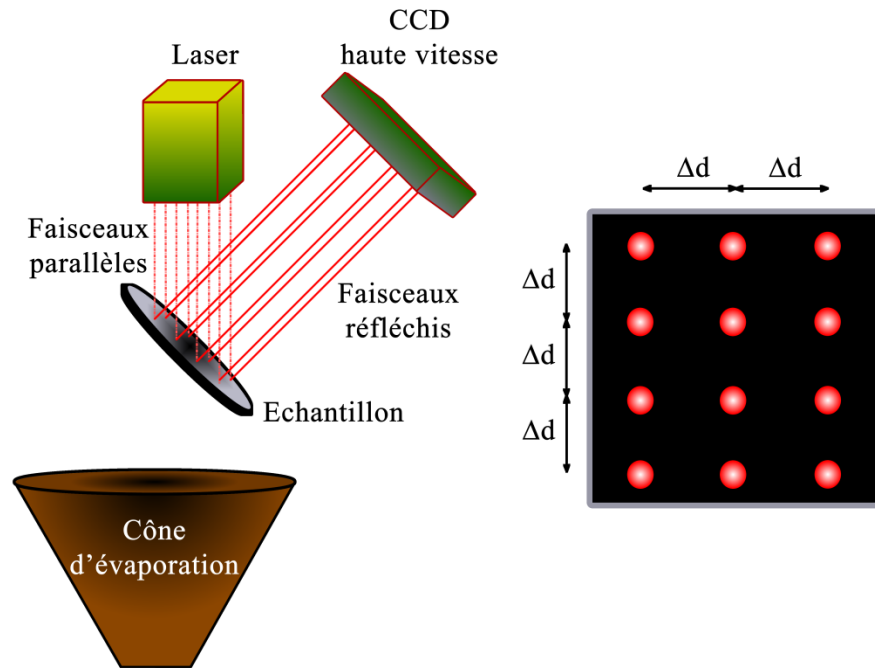


Figure 3.9 : Principe de fonctionnement du kSA-MOS.

### 3.3.2 Mesure des propriétés mécaniques par nanoindentation

Pour accéder aux propriétés mécaniques de matériaux en couches minces de quelques centaines de nanomètres, nous avons à notre disposition un nanoindenteur TI950, développé par Hysitron, dont la gamme de charge varie de 2  $\mu\text{N}$  (charge à laquelle le contact entre la pointe et l'échantillon est détecté) à 10000  $\mu\text{N}$ . La pointe choisie pour les essais est une pointe en diamant de type Berkovich qui est l'indenteur le plus communément utilisé en nanoindentation. Afin de minimiser les erreurs de mesure, la procédure de mesure employée comporte plusieurs étapes et points de vérification :

- Avant chaque campagne de mesure, la pointe est maintenue en contact avec l'échantillon pendant 5 minutes afin de thermaliser le système nanoindenteur/pointe/échantillon et de minimiser ainsi la dérive thermique. Au cours des indentations subséquentes, les courbes de charge et de décharge sont alors directement corrigées de la dérive thermique par le logiciel du TI950.
- La complaisance de la machine, qui représente la raideur de la machine elle-même, est calibrée en effectuant une série d'indentations dans un échantillon de calibration en silice fondue. Une variation de la dureté de l'échantillon de référence en fonction de la

profondeur d'indentation est alors synonyme d'une mauvaise calibration de la complaisance. La méthode fournie dans le manuel du nanoindenteur TI950 [156] qui correspond à la méthode de l'annexe A.3.1 de la norme ISO14577-4 [88] est alors employée afin de corriger la valeur de la complaisance de l'appareillage.

- La calibration de la fonction d'aire de la pointe est réalisée en effectuant plusieurs matrices d'indentation dans l'échantillon de calibration en silice fondue. Une première matrice de 100 indentations est effectuée sur toute la gamme de chargement de l'indenteur. Puis, afin d'avoir plus de points aux faibles profondeurs de pénétration et ainsi mieux définir l'apex de la pointe, quatre matrices de 25 indentations sont réalisées pour de plus faibles charges se situant entre 10  $\mu\text{N}$  et 1000  $\mu\text{N}$ . Les courbes sont ensuite analysées à l'aide de la méthode Oliver & Pharr [67]. Grâce à la raideur du contact et connaissant le module réduit de la silice (69,5 GPa), il est alors possible de définir pour chaque profondeur de contact mesurée, une valeur d'aire de contact. La fonction d'aire de la pointe est ensuite obtenue en ajustant les coefficients de la fonction suivante :

$$A_c = A_0 h_c^2 + A_1 h_c^1 + A_2 h_c^{1/2} + A_3 h_c^{1/4} + A_4 h_c^{1/8} + A_5 h_c^{1/16} + \dots, \quad (3.11)$$

avec  $A_0, A_1, A_2$ , etc., des coefficients d'ajustement.

Lors d'indentations de couches minces minérales déposées sur des substrats plastiques, certains phénomènes en présence peuvent rendre l'analyse des cycles d'indentation difficile voire impossible. Ceci est notamment le cas lors de la présence de viscoélasticité, lorsque la zone plastique sous l'indenteur se développe dans le substrat avant de se développer dans la couche, ou encore lorsque la couche fissure ou délamine à cause d'un manque de support de la part du substrat (load carrying capacity). Afin de pallier ce problème, les couches étudiées ont aussi été déposées sur silicium pour effectuer les tests de nanoindentation. La courbe de décharge peut alors être considérée comme étant une réponse purement élastique de l'échantillon et permet d'obtenir des valeurs de  $E_r$ ,  $H$  et  $R$  en appliquant la méthode décrite en section 2.2.2. Pour extraire des tests d'indentation les valeurs de module et de dureté des couches, deux matrices de 25 indentations sont réalisées en utilisant des charges maximales réparties sur toute la gamme de chargement de l'appareil. Chaque cycle d'indentation ainsi obtenu fournit une valeur de  $E_r$  et de  $H$ , puis en utilisant l'extrapolation linéaire décrite dans la norme ISO14577-4 [88], on obtient une valeur de module et de dureté pour les couches minces. Pour minimiser les sources d'erreur,

toutes les couches caractérisées lors d'une même campagne auront la même épaisseur et les recouvrements élastiques seront comparés pour des cycles d'indentation effectués à 1000  $\mu\text{N}$ .

La fonction de chargement utilisée est celle présentée sur la Figure 3.10. La première partie de cette fonction de chargement, entre  $t_0$  et  $t_1$ , est constituée de deux segments d'approche effectués en mode de déplacement contrôlé. À l'approche de la pointe, le contact est détecté lorsque la charge atteint 2  $\mu\text{N}$ . Une fois le contact entre la pointe et l'échantillon établi, la pointe est retirée de 50 nm puis redéplacée de 50 nm en direction de l'échantillon. Cette procédure permet d'obtenir les deux segments d'approche qui serviront ensuite à redéfinir l'origine des cycles d'indentation correspondant au point rouge sur Figure 3.10. La deuxième partie de la fonction de chargement constitue le cycle d'indentation en lui-même. Elle est composée de trois segments qui sont réalisés en mode de charge contrôlée :

Un segment de charge entre  $t_1$  et  $t_2$ ,

Un segment de maintien de charge entre  $t_2$  et  $t_3$  servant à éliminer les effets liés à la viscosité de l'échantillon

Un segment de décharge entre  $t_3$  et  $t_4$ .

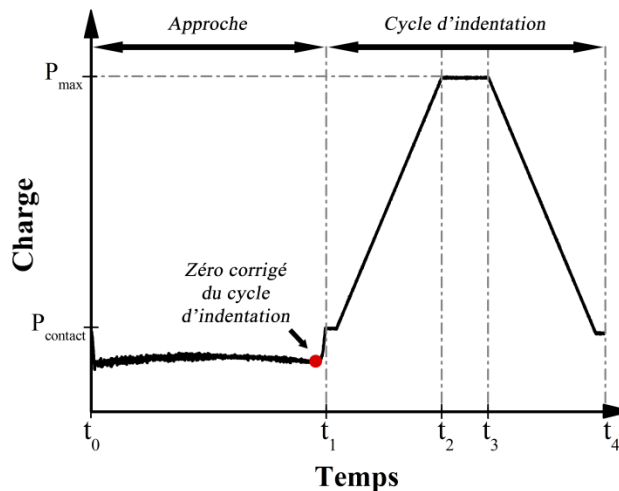


Figure 3.10 : Fonction de chargement utilisée pour la calibration de la complaisance de la machine, pour la calibration de la pointe diamant ainsi que pour la caractérisation des échantillons.

## 3.4 Caractérisations tribologiques

### 3.4.1 Test de rayure *in situ*

Les essais de rayure ont été menés à l'aide d'un appareil de la compagnie Anton Paar (anciennement CSM Instruments). La pointe choisie pour ces essais est une pointe Rockwell C cono-sphérique en diamant. Le rayon de la pointe est de 200  $\mu\text{m}$  et son angle d'ouverture de 120°. Les vitesse et longueur de rayage sont de 10 mm/min et 10 mm respectivement. Les rayures sont effectuées à charge croissante de 0.03 N à 30 N (soit toute la gamme de charge de l'appareil) mais aussi, à la différence de ce que l'on retrouve habituellement dans la littérature, à charge décroissante de 30 N à 0.03 N. Ceci permet de confronter les résultats dans les deux modes afin de mieux discriminer les mécanismes.

Pour réaliser les tests, plusieurs modifications ont été apportées à l'appareil. Premièrement, une enceinte climatique a été conçue afin de contrôler la température et l'humidité durant les tests. La température n'est pas modulable mais l'humidité relative peut être ajustée de 5% à 95% grâce au contrôle de deux électrovannes gérant l'arrivée d'air sec et d'air chargé d'humidité dans la chambre. Deuxièmement, un système de visualisation *in situ* du contact a été développé afin d'observer le processus de rayage en temps réel (Figure 3.11). Il comporte un porte-échantillon surélevé et troué pour permettre le passage du dispositif optique et pour l'observation directe du contact (Figure 3.11b). Le dispositif optique comporte un objectif 4X à longue distance de travail (22 mm) qui permet l'observation du contact pour des échantillons dont l'épaisseur peut atteindre 15 mm. Le chemin optique comprend deux polariseurs linéaires. L'un est positionné en sortie de la source lumineuse, l'autre est placé devant le capteur CCD de la caméra. L'ajout de polariseurs servira à observer les champs de contrainte par principe de photoélasticimétrie lorsque les échantillons testés présentent de la biréfringence sous contrainte.

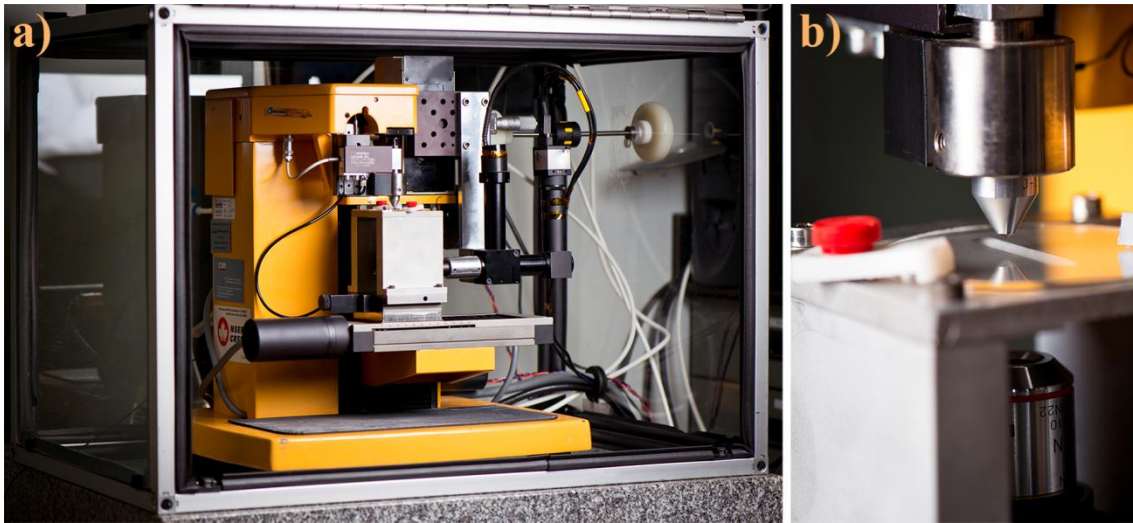


Figure 3.11 : a) Photographie de l'appareil de rayure placé dans une chambre environnementale avec système d'observation *in situ*, b) Photographie du porte-échantillon conçu pour l'observation *in situ* des rayures (Crédits photo : Bill Baloukas).

Une interface graphique a été développée afin d'analyser les vidéos des rayures obtenues. Cette interface permet de définir une géométrie de pointe. Cette géométrie servira à calculer la hauteur de contact, le rayon de contact ainsi que la pression de contact à partir de l'aire de contact projetée et de la charge appliquée. La détection du contact s'effectue en analysant les signaux RGB de chaque image de la vidéo. Tout d'abord, le centre du contact est défini manuellement par l'utilisateur sur l'une des images de la vidéo. Ceci permet de définir une ligne perpendiculaire à la direction de la rayure, soit l'axe  $y$  de la Figure 3.12a, sur laquelle les signaux rouge, vert ou bleu vont être analysés. Afin de repérer les bords du contact, l'utilisateur définit ensuite une valeur de seuil  $T_{seuil}$  comprise entre 0 et 1 servant au calcul d'une intensité seuil  $I_{seuil}$ .  $I_{seuil}$  est alors calculée à l'aide de la formule suivante :

$$I_{seuil} = I_{min|R/G/B} + [I_{max|R/G/B} - I_{min|R/G/B}] * T_{seuil}, \quad (3.12)$$

avec  $I_{min}$  et  $I_{max}$  les intensités minimale et maximale des signaux R G ou B sur la ligne Y.

Le script repère ensuite, en partant d'un bord de l'image, le premier et le dernier pixel sur la ligne  $y$  ayant une intensité inférieure ou égale à  $I_{seuil}$ . Ces deux pixels,  $P1$  et  $P2$  (Figure 3.12b), définissent les bords du contact et l'aire de contact est alors égale à l'aire incluse dans le cercle passant par ces deux points (cercle vert sur la Figure 3.12).

La même valeur de seuil  $T_{seuil}$  et la même ligne  $y$  seront ensuite utilisées pour l'analyse image par image de toute la vidéo. L'utilisateur peut alors vérifier que la valeur de seuil et le signal (R G ou B) choisis permettent d'obtenir une détection automatique adéquate sur toute la durée de la vidéo ou ajuster  $T_{seuil}$  en conséquence.

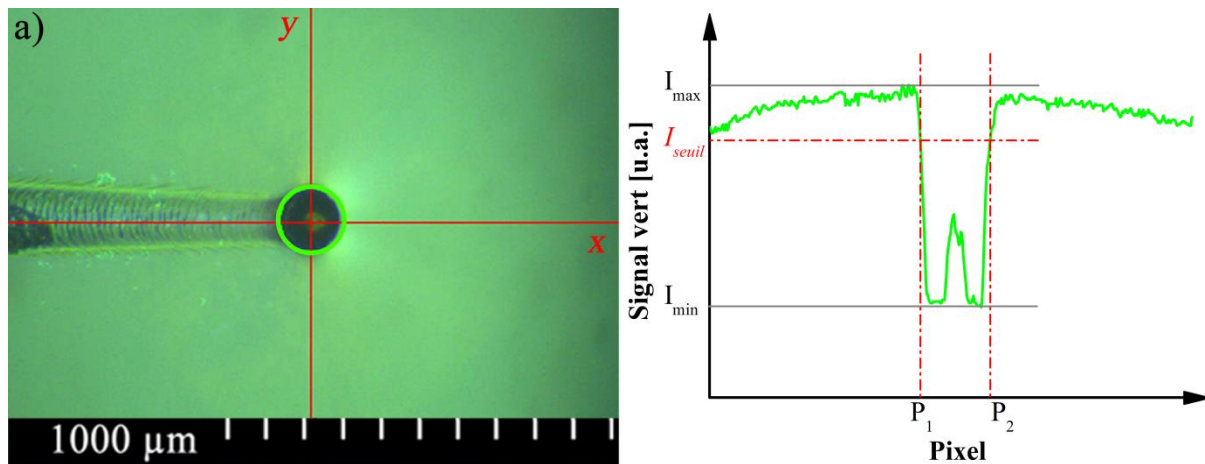


Figure 3.12 : a) Image issue d'une vidéo de rayure *in situ* illustrant la détection automatique du contact (cercle vert). Les signaux RGB seront analysés sur l'axe  $y$ . b) Signal vert sur l'axe  $y$  en fonction de la position en pixel. Les positions  $P_1$  et  $P_2$  définissent les bords du contact.

### 3.4.2 Test de nano-usure

Les tests de nano-usure ont été menés dans un tribomètre Ti950 TriboIndenter développé par la compagnie Hysitron. À l'aide du mode imagerie de l'appareil, la surface de l'échantillon est balayée avec une pointe et le balayage successif d'une même zone entraîne progressivement l'usure de celle-ci. Une fois le nombre de balayages successifs atteint, une autre image est effectuée en utilisant une charge de balayage plus faible ainsi qu'une distance de balayage plus grande que celles utilisées pour le test d'usure. Ceci permet d'obtenir une image de la zone étudiée et de connaître la profondeur usée durant le test (Figure 3.13). Ainsi, chaque test, et ce quel que soit le nombre de cycle effectué, ne procure que peu d'information. Une nouvelle approche a donc été développée afin de recueillir un maximum de données durant le test.

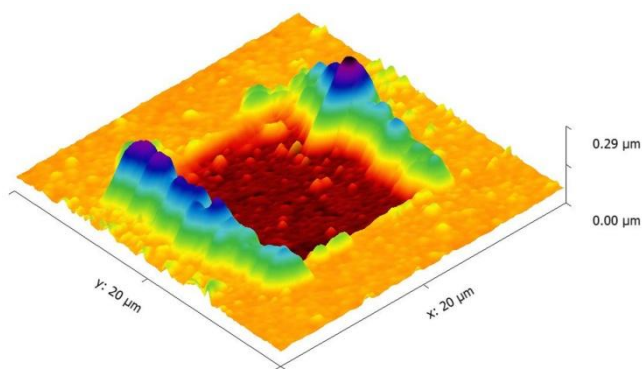


Figure 3.13 : Exemple d'image topographique obtenue à la fin d'un test de nano-usure.

Pour effectuer ces essais, l'appareil a été équipé d'un transducteur 2D permettant l'acquisition de la force latérale en plus du déplacement dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La pointe utilisée est une pointe sphérique en diamant dont le rayon, environ 1400 nm, a été évalué grâce à la procédure de calibration de l'indenteur décrite en section 3.3.2. La vitesse et la charge maximales autorisées par le mode imagerie sont 40  $\mu\text{m/s}$  et 500  $\mu\text{N}$  respectivement. Le logiciel propriétaire du TriboIndenteur Ti950 ne le permettant pas, une application a été développée en AutoIT [157] afin d'automatiser l'enregistrement des données pour chaque cycle. Cette application permet aussi de définir le nombre de cycles souhaité et de désengager la pointe une fois ce nombre de cycles atteint. Chaque test fournit alors quatre matrices de 256 x 256 points qui contiennent les données topographiques et de force latérale dans les deux sens de balayage en chaque point de la surface étudiée et en chaque cycle. En fin de test, un traitement d'image matricielle automatisé est effectué à l'aide d'un autre programme développé sous Matlab [158] afin d'étudier l'évolution du coefficient de frottement ainsi que de la topographie tout au long du test. Cette nouvelle approche a fait l'objet d'une publication dans le journal Tribology International et est présentée dans le Chapitre 5 de ce document pour une couche témoin de  $\text{SiO}_2$  évaporée.



## **CHAPITRE 4    ARTICLE 1 : INFLUENCE OF INTERNAL STRESS IN OPTICAL THIN FILMS ON THEIR FAILURE MODES ASSESSED BY *IN SITU* REAL-TIME SCRATCH ANALYSIS**

**Thomas Poirié, Thomas Schmitt, Etienne Bousser, Ludvik Martinu, Jolanta Ewa Klemberg-Sapieha**

Engineering Physics Department, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3A7

E-mail: jsapieha@polymtl.ca

This article has been published in the journal Tribology International

### **Abstract**

We present a new *in situ* real-time approach to perform and analyze scratch tests of optical coatings on transparent substrates. This novel method allows for the observation and imaging of the dynamic behavior of the contact region during the scratching process. As an example, thin TiO<sub>2</sub> layers were deposited by ion beam assisted evaporation onto plastic substrates so as to obtain coatings having stress levels ranging from tensile to compressive. We used a common increasing and an uncommon decreasing load scratch sequence. Several failure processes are described and linked to the internal stresses in the coatings. This work enhances the fundamental understanding of the optical films' failure mechanisms, and outlines a new pathway to increase measurement reproducibility.

**Keywords:** optical coatings, in-situ starch testing, internal stress, failure mechanism

## 4.1 Introduction

In many high value-added products such as ophthalmic lenses, touch screens and architectural glass, optical thin films, only a few tens of nanometers thick, are essential for low emissivity, anti-reflectivity, scratch resistance and other functional characteristics. Due to their use in different environments, they are subjected to many external solicitations including heat, moisture, abrasion and hard particle impacts that can cause major failures in the deposited layers [14, 27]. Considering the proliferation of touch screen devices coupled with the use of compliant substrates, there is an important need to understand the failure mechanisms during abrasive scratching of such material systems. In particular, it is necessary to better assess the origin of the failure mechanisms to better guide thin film stack design and material development so as to improve product lifetime.

Several studies have investigated how to optimize the mechanical performance of thin film systems during optical stack design. Two main approaches have been reported. The first deals with the reduction of the overall stress by introducing compensating layers or with a back side layout in order to avoid cracking of the films due to internal stress or to minimize the modification of the optical response due to a change in the device curvature [159, 160]. Other works have looked into enhancing scratch and abrasion resistance through specific layer architectures taking into account the mechanical properties of individual layers but without consideration for the residual stress [21, 161, 162]. To the best of our knowledge, no works combining these two approaches have been reported. However, the internal stresses of the deposited layers are known to be the main factor in adhesion failure [163, 164], and their role in scratch testing failure modes needs to be well understood.

Conventional tribological studies do not allow for visual access to the contact itself, and all observations are performed *post mortem*. Thereby, conventional tribometers provide little information about failure initiation and propagation, and it is often difficult to understand the processes at the origin of the various observed failures. Therefore, it is essential to directly observe the scratch process in order to identify transient phenomena (e.g., crack initiation and visco-elastic or visco-plastic effects such as creep [139]) which are not accessible using a standard *post mortem* analysis. Consequently, over the last two decades, the trend in tribology has been to develop systems that allow *in situ* real-time observation of the contact during the

wear process coupled with other characterization techniques such as Raman spectroscopy or scanning white-light interferometry [129, 130]. Several *in situ* scratch setups have been reported in the literature, and they are mostly used to study hard protective coatings by observing the contact through a transparent counterpart [132, 134, 165]. Some studies describe side-view [166] or through-substrate observation when evaluating optical coatings on transparent substrates [156, 167]. The advantage of this latter configuration is that it allows for a variety of counterparts in terms of shape. Moreover, using this later configuration while testing transparent substrates exhibiting birefringence under stress, the photoelasticimetry concept can thus be used to observe the stress field under loading. This has been performed on the cross section during testing [168]; however, no study has focused on the in-plane stress field during scratch testing using this technique.

In the present study, we propose a new scratch test setup in a through-substrate observation configuration, which includes two linear polarizers in its optical path. This allows one to retrace the sequence of failures as they appear in or around the contact area, and to visualize the evolution of the maximum in-plane shear stress. In addition, we present a new methodology which can be used to assess the sequence of the failure mechanisms during the scratch test by applying increasing as well as decreasing load scratch sequences. This approach is applied and demonstrated for TiO<sub>2</sub> films with internal stresses ranging from compressive to tensile, adjusted by ion beam assisted evaporation in order to investigate the influence of stresses on the scratch behavior of optical coatings.

## 4.2 Experimental methodology

### 4.2.1 Sample preparation

TiO<sub>2</sub> optical thin films were used as a model material in this work and were deposited in a box coater system (BOXER PRO, Leybold Optics GmbH) by means of e-beam evaporation assisted by ion beam using an End-Hall ion source (KRI, Inc.). The depositions were performed at 40°C with a constant flow of oxygen (25 sccm) at a pressure of 0.22 mTorr. In order to obtain coatings with internal stresses ranging from tensile to compressive as described in [169] and to keep the coating as comparable as possible, the ion source was operated inside a small window of acceleration voltages  $V_a$ , ranging from 145 V to 205 V (corresponding to an emission current  $I_a$

from 4.0 A to 5.1 A). The anode voltage typically increased at the beginning of the deposition and quickly stabilized for the rest of the process. The deposition rate was kept constant at 2  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ , and was regulated using Quartz Crystal Microbalance (QCM) monitoring, by adjusting e-beam current around the value of 140 mA. The deposition time was adjusted in order to obtain a film thickness of 300 nm.

The films were deposited onto two types of substrates:

- a) CR39 plastic disks (65 mm in diameter, 3 mm in thickness) commonly used in the ophthalmic industry. Substrates were provided with a dip coated antiscratch hardcoat layer about 3  $\mu\text{m}$  thick and were used for scratch test characterization;
- b) Crystalline silicon wafers (100) were used for the characterization of thickness, optical properties, internal stress and mechanical properties.

All substrates were used as received and a dry nitrogen gun was employed to remove dust before deposition without further cleaning.

## 4.2.2 Sample characterization

### 4.2.2.1 Thickness and optical characterization

The optical properties of the films were assessed by variable angle spectroscopic ellipsometry (RC2, J.A. Woollam Company, Inc.). Thickness ( $t_f$ ), refractive index ( $n$ ) and extinction coefficient ( $k$ ) of the films were extracted from the measurements by modeling the optical response with a Tauc-Lorentz and a Gaussian oscillator using CompleteEASE software (J.A. Woollam Company, Inc). The extinction coefficient  $k$  was found to be small (less than  $1 \times 10^{-4}$ ) making the films suitable for optical interference filter applications.

### 4.2.2.2 Stress measurement

The internal stress of the films was evaluated *in situ* during the deposition step from the variation of the silicon wafer substrate curvature using the Stoney equation [155]:

$$\sigma_{film} = \frac{E_s}{(1 - \nu_s)} \times \frac{t_s^2}{6 \times t_f} \times \left( \frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right), \quad (4.1)$$

where  $\sigma_{film}$  is the internal stress in the film,  $E_s$  the modulus of the substrate,  $\nu_s$  the Poisson ratio of the substrate,  $t_s$  the thickness of the substrate,  $t_f$  the measured thickness of the film,  $R_i$  the initial curvature of the substrate and  $R_f$  the radius of curvature at the end of the deposition process.

The measurement of  $R_0$  and  $R_f$  was obtained *in situ* in the deposition chamber under vacuum using a multi-beam optical sensor wafer curvature system (kSA-MOS, K-space Associates, Inc.). The technique consists of measuring the evolution of the spacing of a matrix of laser spots at the back side of the silicon wafer in order to obtain instantaneously the curvature of the surface. Even if internal stresses may vary as a function of the substrate on which the coatings were deposited, stresses measured on silicon were assumed to be identical to stresses on the CR39 substrate for the rest of this study. Referring to the structure zone model [44, 45], as the melting temperature of the  $TiO_2$  is much higher than the deposition temperature, the growth of the films should be equivalent regardless of the substrate, leading to the same range of intrinsic stresses. Moreover the thermal contribution of the deposition process to the internal stress was not taken into account because, as the films were deposited in a similar energetic window, the heat generated by the ion source was expected to be constant over the deposition conditions, resulting in a constant contribution to the thermal stress.

#### 4.2.2.3 Nanoindentation

Reduced modulus ( $E_r$ ) and hardness ( $H$ ) were measured by depth-sensing indentation using a Triboindenter TI 950 system (Hysitron, Inc.). Indentations were performed on films deposited on the silicon substrates using a Berkovich diamond tip. Prior to the measurement, tip geometry and machine compliance were carefully calibrated according to the ISO 14577-2 standard [170]. The tip geometry area function used for the analysis of the subsequent indentations was extracted from indentations into a fused quartz calibration sample. On each sample, two matrices of 25 indentations were carried out with maximum applied loads ranging from 100  $\mu N$  to 9300  $\mu N$ . The corresponding penetration depth, between 10 and 200 nm, enabled one to visualize tip rounding effects and the substrate influence. The first indentation was made at the highest load while for each subsequent indentation the load was incrementally decreased by a constant percentage down to 100  $\mu N$  in order to obtain a higher concentration of indentations at low load. The loading function employed consisted of a 5 s loading segment, a 2 s holding period at maximum load, and a 5 s unloading segment. From these measurements, the indentation cycles

were analyzed using the Oliver and Pharr method [67]. First, the stiffness of the contact was obtained by fitting a power law function to the unloading curve and extracting the slope of the fit at the beginning of the unloading phase. The contact depth was then evaluated and the corresponding contact area was used to calculate  $E_r$  and  $H$  of each indentation. Finally, the ISO 14577-4 standard [88] was used to extract the mechanical properties  $E_r$  and  $H$  of the films.

## 4.2.3 Scratch behavior assessment

### 4.2.3.1 Scratch equipment and scratch test parameters

The scratch stage and optical setup of a conventional micro-scratch tester (CSM Instruments) were modified in order to allow a direct view of the contact area during testing. In addition to the RGB camera, two linear polarizers were added to the optical path in a dark field configuration (crossed linear polarizers) to allow the visualization of the in-plane stress field using the photoelasticimetry principle through the isochromatic fringes [171] (Figure 4.1a). During the test, the system records, amongst others, the tip displacement, the friction coefficient, the acoustic emission and the true area of contact. This modified scratch tester can be employed to study various coating/substrate systems using any kind of counterpart in terms of geometry or material even if the coating is not transparent as long as the substrate is not opaque (Figure 4.1b).

The scratches were performed using a 200  $\mu\text{m}$  Rockwell C diamond tip sliding at a speed of 10 mm per minute over a track length of 10 mm while the normal load,  $L$ , was varied either in an increasing mode from 0.03 N to 30 N (forward sequence) or decreasing mode from 30 N to 0.03 N (reverse sequence). Each of the samples was scratched four times in the forward sequence and four times in the reverse sequence to evaluate the reproducibility of the measurements. Videos of the scratch test were recorded at 41 fps (see the example media files available on the journal website). Video 4.1 shows the evolution of the contact area and its surroundings in the forward sequence. It starts from the detection of the contact when the applied load reaches 0.03 N, and is then followed by a slight displacement at the same load to reach the position at which the scratch starts (from 0 s to 7s). Subsequently, one can observe the evolution of the projected contact area through the transparent film/substrate system as the load increases up to 30 N while sliding over a track length of 10 mm (from 7s to 1min7s). Once the end of the test is reached, the load is decreased down to 0 N. Video 4.2 starts with the same surface detection process (from 0 s to 6 s)

but once the starting point is reached, one can observe the evolution of the projected area as the load increases up to a value of 30 N without any additional lateral motion (from 6 s to 13 s). Afterwards, the sliding motion starts along a length of 10mm while the load decreases from 30 N down to the contact detection load of 0.03 N (from 13s to 1min13s).

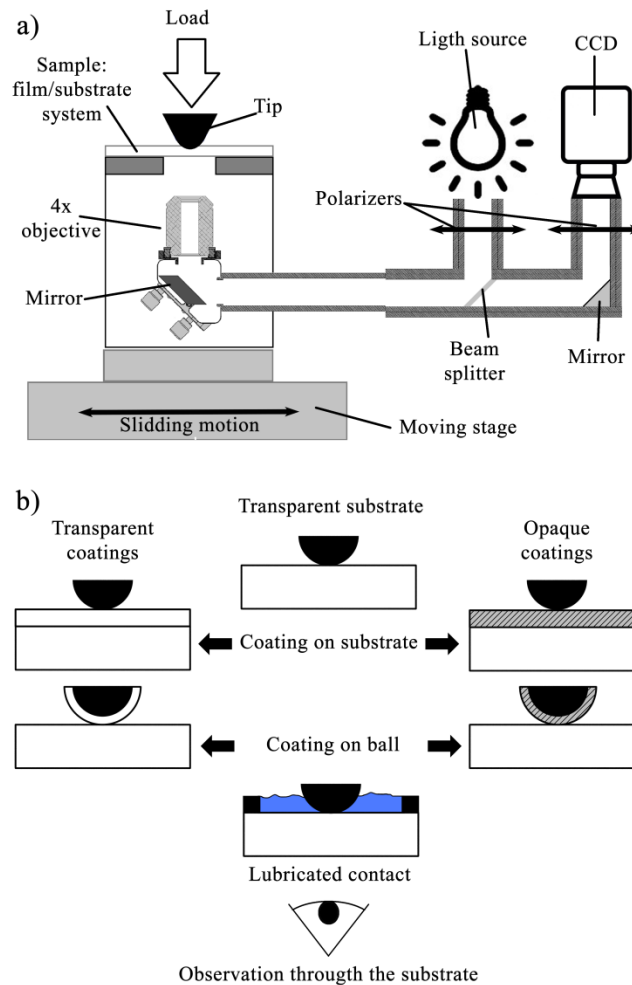


Figure 4.1: a) schematic representation of the *in situ* real-time scratch tester, b) illustrations of the possible configurations for different scratch experiments.

#### 4.2.3.2 Scratch data processing

##### 4.2.3.2.1 Analysis of the contact

In order to extract the contact area, the videos of the scratch process were analyzed using a homemade script developed in Matlab version 7.12.0 [158]. During the analysis, the intensity of the green channel was processed along a line perpendicular to the axis of motion and through the

middle of the contact (see the vertical line of the crosshair in Figure 4.2). Analyzing the resulting intensity profile allows one to determine the edges of the contact and, assuming a circular contact, it allows for the calculation of the contact area. This calculated area could be far from the real contact area when scratching certain materials such as polymers at high sliding velocity as has been previously reported [138, 172, 173]. However, in the present study, the contact area is almost circular which we believe, allows for an accurate evaluation of the contact. This method of detection gives a good approximation of the contact area for every frame of the scratch process videos as demonstrated in Figure 4.2. Nevertheless, one could note on Figure 4.2e and Figure 4.2f that the projected contact area is not a perfect circle. This deviation is attributed to the formation of pile-up in front of the tip and to elastic recovery at the back of the tip [138]. This asymmetry of contact leads to a slight translation of the center of the contact area during the scratch test. This effect is particularly visible on Figure 4.2d to Figure 4.2f.

Knowing the contact area,  $A_c$ , and the tip geometry makes possible to calculate the contact depth,  $h_c$ , at every instant of the test. This allows one to extract several parameters from the video frames such as the contact pressure,  $P_c$ , defined as the ratio of the applied load  $L$  over the contact area,  $L/A_c$ , and the representative strain  $\varepsilon_{ind}$ . As reported earlier [68, 73], one can approximate the representative applied strain by the attack angle between the free surface of the sample and the edge of the tip. This strain is usually defined for spherical (for shallow indentation depths) and conical indenters, respectively, as follows:

$$\varepsilon_{ind} = 0.2 \times \frac{a_c}{R}, \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_{ind} = 0.2 \times \cot \alpha, \quad (4.3)$$

where  $a_c$  is the contact radius of the projected contact area,  $R_p$  is the radius of a spherical tip and  $\alpha$  is the semi-angle of a conical tip.



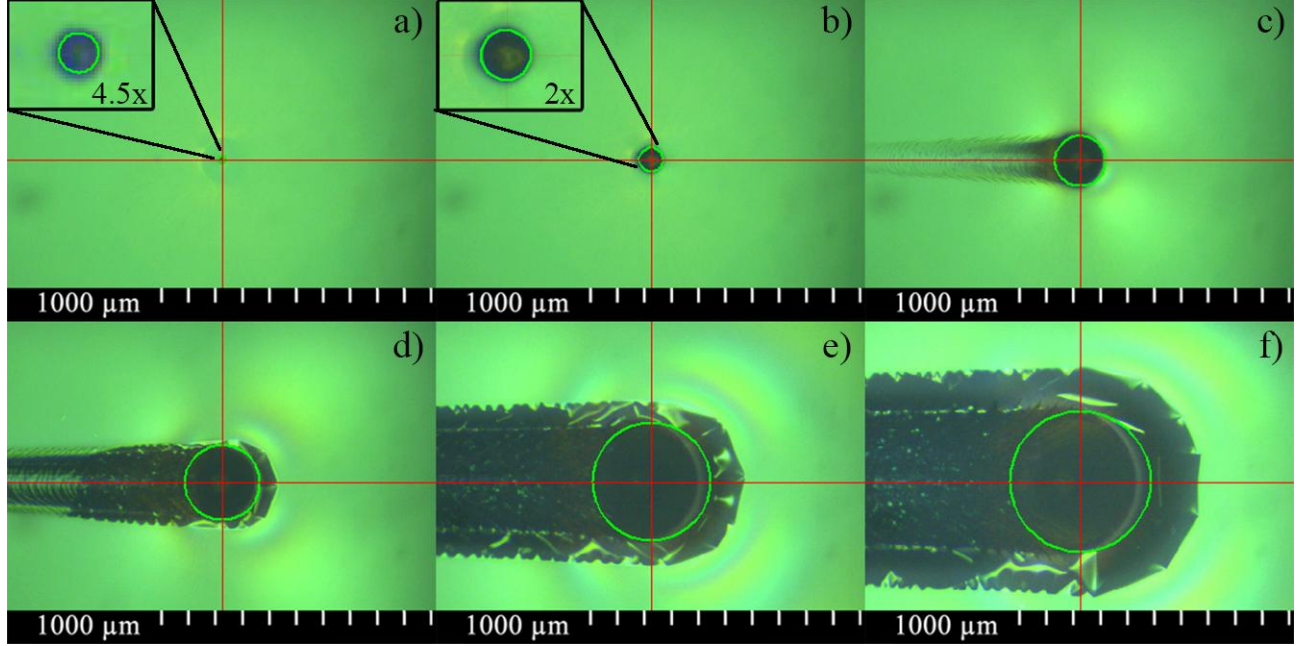


Figure 4.2: Selected frames from a scratch video illustrating the contact area detection procedure.

The inset represents a zoomed-in view of the contact area while the green circles indicate the automatically detected contact area.

#### 4.2.3.2.2 Analysis of the surrounding stress field using photoelasticimetry principle

The CR39 substrate exhibits birefringence under stress meaning that its refractive indices  $n_1$  and  $n_2$  along the principal stress axes 1 and 2 are linked as follows:

$$n_1 = n_0 + C_1\sigma_1 + C_2\sigma_2, \quad (4.4)$$

$$n_2 = n_0 + C_1\sigma_2 + C_2\sigma_1, \quad (4.5)$$

$$n_2 - n_1 = C(\sigma_2 - \sigma_1), \quad (4.6)$$

$$C = C_1 - C_2, \quad (4.7)$$

where  $n_0$  is the refractive index of the stress-free material,  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$  are the principal stress and  $C$  is the photoelastic constant of the material which has the units of Brewster ( $B$ ) where one  $B$  is equivalent to  $10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ .

As a result, in transmission, a difference in optical path,  $\delta$ , exists between the two axes of the principal stress:

$$\delta = e(n_2 - n_1), \quad (4.8)$$

$$\delta = eC(\sigma_2 - \sigma_1), \quad (4.9)$$

$$\delta = eC\tau, \quad (4.10)$$

with  $e$  the thickness of the substrate and the coating, and  $\tau$  the maximum shear stress. Equation 4.9 first proposed by Maxwell [174], is referred to as the stress-optic law.

Consequently, the use of two linear polarizers reveals two different kinds of fringes namely the isocline fringes and the isochromatic fringes. The isocline fringes correspond to a direction where the principal stresses are perpendicular to one of the polarizers while the isochromatic fringes represent a region of the sample where the difference between the principal stresses, i.e, the maximum shear stress, satisfies the condition derived from Equation 4.9 in the case of crossed polarizers:

$$\tau = \sigma_2 - \sigma_1 = \frac{m\lambda}{eC}, \quad (4.11)$$

with  $m$  is the order of interference of the isochromatic fringes and  $\lambda$  is the wavelength.

## 4.3 Results

In this section, we first describe the main physical characteristics of the studied TiO<sub>2</sub> films, followed by a detailed scratch analysis.

### 4.3.1 Thin film properties

The properties of the films deposited for the scratch study were adjusted by controlling the ion bombardment. This is illustrated by the influence of the ion acceleration voltage (ranging from 145 V to 205 V) on the optical and mechanical properties of TiO<sub>2</sub> thin films in Figure 4.3. The refractive index ( $n$ ) of the film increases from 2.37 to 2.50 with increasing ion energy (Figure 4.3a), the reduced modulus ( $E_r$ ) and hardness ( $H$ ) linearly increase from 144 GPa to 164 GPa and

from 5.2 GPa to 7.8 GPa, respectively (Figure 4.3b). These results exhibit the same trend and are in good agreement with the values published by other authors [169, 175, 176]. Within this voltage range, the film stress has linearly changed from tensile to compressive (Figure 4.3c), varying from +424 MPa to -311 MPa.

The above observations indicate a densification of the film under ion bombardment in agreement with the structure zone model [44, 45]. The densification leads to a higher refractive index, to stiffer and harder films, and to internal stresses more compressive in nature. Such a relatively broad range of internal stresses, varying from tensile to compressive, makes such  $\text{TiO}_2/\text{CR39}$  system very attractive for the study of the tribomechanical properties and of the scratch characteristics studied in the following sections.

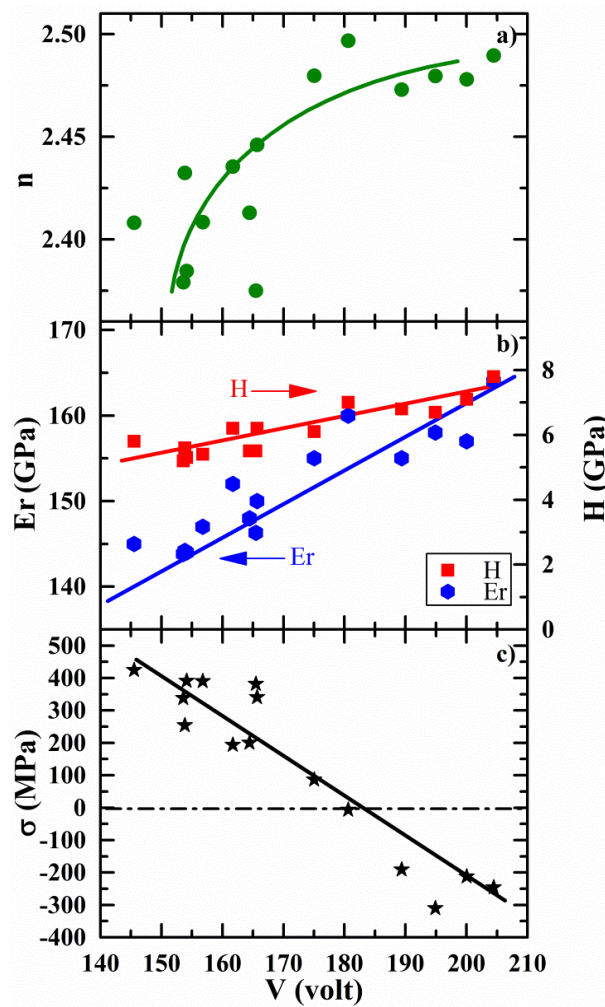


Figure 4.3: Evolution of the coating's properties as a function of the ion source voltage: a) refractive index, b) hardness and reduced modulus, and c) internal stress.

### 4.3.2 Scratch results

#### 4.3.2.1 Characterization of the contact

In conventional scratch testing, one usually characterizes the contact between the tip and the sample by analyzing the coefficient of friction (COF) and by *post mortem* observations of the scratch track assuming no elastic recovery of the sample after the test. Thanks to the *in situ* set up described above, it is also possible to obtain the true contact pressure ( $P_c$ ) at any time during the test. Figure 4.4 presents the evolution of COF and  $P_c$  for forward and reverse sequence tests as a function of the applied load. Specifically, Figure 4.4a shows the average COF for the sample deposited at 200 V, while Figure 4.4b represents the COF values averaged over all samples. Figure 4.4c and Figure 4.4d show the  $P_c$  values for the same situations. It can be seen that these two properties exhibit little dispersion over all samples and for both forward and reverse scratch loading modes. This leads one to believe that the contact is not affected by the coatings and that the contact is controlled by the properties of the substrate alone. Indeed, the load range used in these experiments results in a penetration depth significantly larger than the thickness of the coating itself from the very beginning of the test. This is confirmed by the fact that the COF and  $P_c$  do not vary before and after delamination of the coating and that the influence of the coating is negligible in terms of COF and scratch hardness.

The evolution of COF and  $P_c$  clearly presents a transition at 4 N. Thanks to the *in situ* observation, it was possible to determine that this transition corresponds to a change in contact geometry from the spherical cap to the conical part of the tip resulting in a change of the applied strain  $\varepsilon$ . Over the spherical part of the tip, the strain continuously varies with the indentation depth, while it is constant once the conical part is reached as there is no change in attack angle in this section of the tip. Hence, for loads greater than 4 N,  $P_c$  stabilizes at a value of approximately 0.125 GPa as  $P_c$  is a function of the strain [177]. It should be noted that the first regime is usually attributed to a purely elastic regime of deformation and the second regime to an elastoplastic deformation of the sample [75]. However, from our observations, these two regimes seems to correspond mostly to the evolution of the applied strain during the test and not significantly to the development of the plastic zone or a change from elastic to plastic regimes of deformation.

The pile-up formation in front of the tip, usually observed while scratching polymers [178-180], is directly correlated with the applied strain [181]: the more strain is applied, the more plastic

deformation occurs and the pile-up will grow, leading to an increase of the contribution of the plowing to the measured COF [182]. Consequently, the pile-up growth is faster at the beginning of the forward sequence scratch test explaining the first regime of evolution of the COF observed in Figure 4.4a and Figure 4.4b. This explains the evolution of the COF at the beginning of the motion in the reverse sequence too. The plowing grows and the COF rapidly increases to a maximum value of 0.25. Between 4 N and 30 N, while scratching using the conical part of the tip, the strain remains constant, and the change of the COF is attributed to the evolution of the ratio of the in-plane projected contact area over the vertical plane projected contact area. Therefore, it seems that the usually defined plowing contribution to the COF can be split into two parts: the effective plowing contribution involving the material in front of the tip (from the penetration depth starting at the free surface of the sample) and the pile-up contribution involving the material in front of the tip from the free surface of the sample to the top of the pile-up (see Figure 4.5).

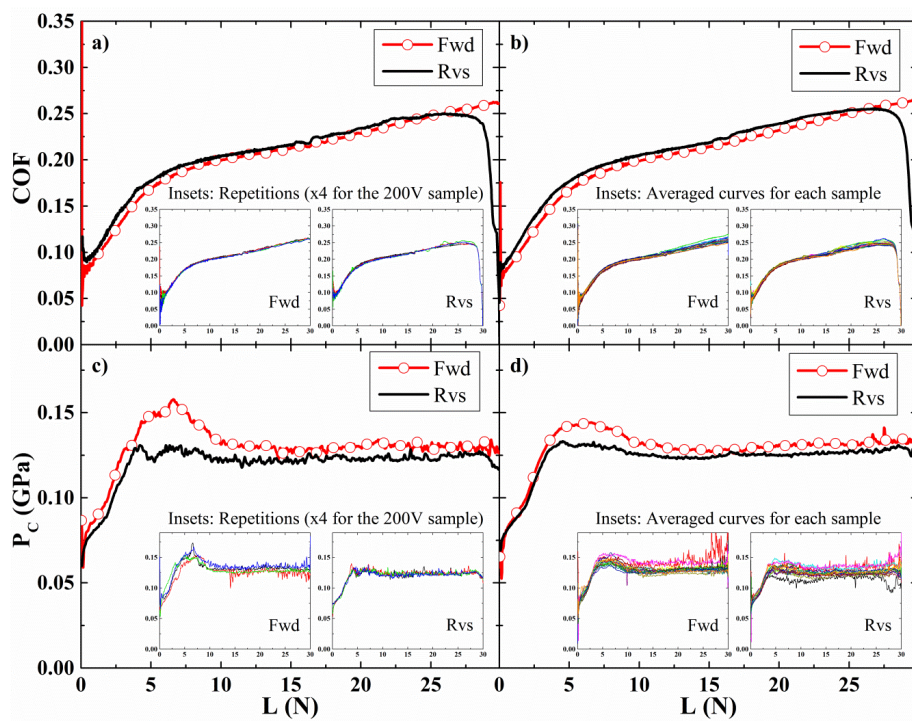


Figure 4.4: Average evolution of the COF and  $P_c$  values as a function of the applied load: a) COF of sample deposited at 200 V, b) COF for all samples, c)  $P_c$  for sample deposited at 200 V, d)  $P_c$  for all samples. Insets in a) and c) represent the evolution of COF and  $P_c$  during each repetition.

Insets in b) and d) represent the average evolution of COF and  $P_c$  over the four repetitions for each sample.

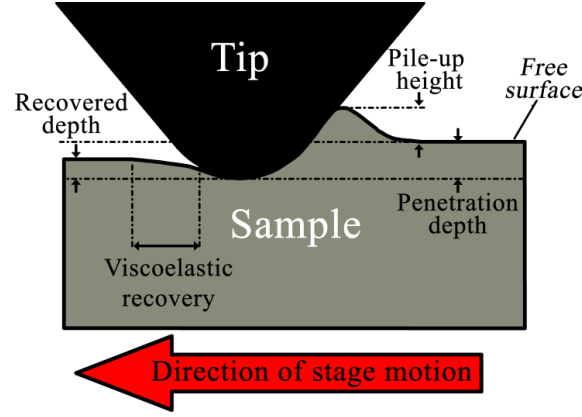


Figure 4.5: Schematic representation of the scratch process.

#### 4.3.2.2 *In situ* observation of the stress field surrounding Contact

The shape of the tip induced in-plane shear stress field surrounding the contact region is now observable using the *in situ* scratch setup and the photoelasticity principle described in section 4.2.3.2.1. In our particular case, considering an inhomogeneous stress distribution through the thickness of the sample, Equation 4.11 is not directly applicable. Therefore, it should be adapted by replacing  $e$  by twice the substrate thickness as the light passes two times through the sample. As a result, Equation 4.12 allows one to obtain an estimation of the mean in-plane shear stress:

$$\tau = \sigma_2 - \sigma_1 = \frac{m\lambda}{2t_s C}, \quad (4.12)$$

with  $C = 35 B$  [183], the photoelastic constant of the CR39 substrate, and  $t_s$ , the thickness of the substrate (in the present case 2 mm). Therefore, the number of isochromatic fringes will depend on the wavelength, i.e., the shorter the wavelength, the more fringes are present. In this study, we performed the photoelastic analysis using only the blue channel of the recorded image meaning that the wavelength,  $\lambda$ , is considered to be 451 nm (center of the blue peak of the scratch test light spectrum) for the rest of this analysis.

Figure 4.6 shows two grey scale images of the blue channel pictures of the contact during a reverse scratch test. The first picture was taken at the end of the loading phase when the applied load was 30 N without any lateral motion (Figure 4.6a). The second one was taken at the very beginning of the sliding phase (Figure 4.6b). Note that the small dark zone in front of the contact at the beginning of sliding seems to be a consequence of the pile-up formation. These pictures

show the shape of the in-plane shear stress field and allow one to see its evolution after the beginning of the sliding motion (see Video 4.2). During the loading phase, the number of photoelastic fringes increases from 0 to 4, and the fringes are concentric and centered on the contact. Then, as the lateral motion takes place, the number of fringes increases to 9 at the front of the contact, and the fringes become less circular and off-centered. This shows that the shear stress rises quickly as soon as the sliding motion is initiated. Using Equation 4.12, the average in-plane shear stress can be calculated and plotted against the distance from the contact (Figure 4.7).

Even if the above methodology does not permit to calculate the shear stress at the surface of the sample, it allows one to see the shape of the shear stress field and its distribution around the contact. From Figure 4.6 and Figure 4.7 one can observe that the maximum shear stress drops to nearly 0 MPa at a distance of 650  $\mu\text{m}$  from the center of the contact at the end of the loading phase (30 N), and at 950  $\mu\text{m}$  from the center of the contact as soon as the sliding phase starts. Moreover, the sliding motion leads to an increase of the mean shear stress in front of the contact at its edges from 10 MPa to 25 MPa.

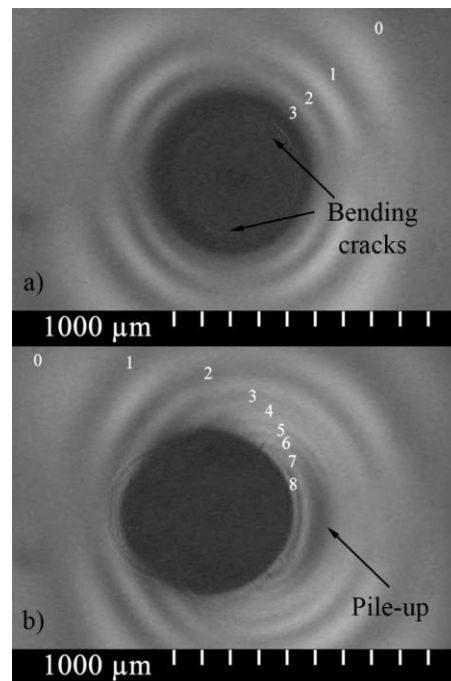


Figure 4.6: Video frames (blue channel converted in gray scale) showing fringe multiplication in front of the tip during a scratch test in the reverse sequence: a) at the end of the loading phase, b) at the onset of the sliding motion. The numbers represent the order of interference of the isochromatic fringes.



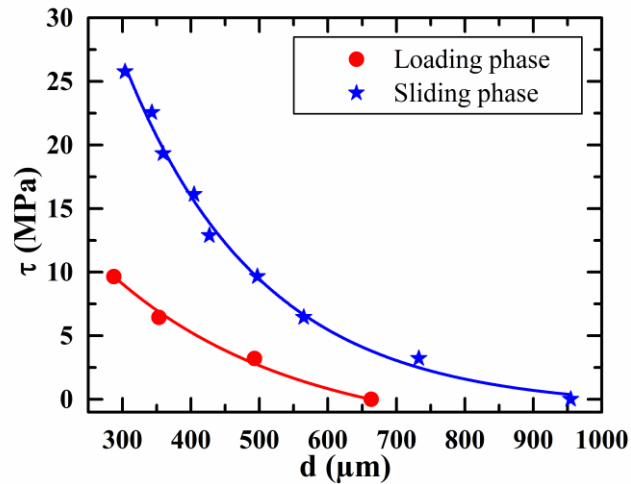


Figure 4.7: Evolution of the mean in-plane maximum shear stress during a reverse sequence test as a function of the distance to the center of the contact at the end of the loading phase (red), and at the beginning of the sliding phase (blue). In both cases the applied load was 30 N.

#### 4.3.2.3 Failure morphologies and mechanisms

The critical loads at which failures appear is analyzed in detail in the subsequent section. As all samples exhibit the same kinds of failure morphologies and failure mechanisms, only images from scratches on the representative sample deposited using 200 V mean ion source voltage is presented in Figure 4.8.

##### 4.3.2.3.1 *In situ forward scratch sequence*

Using the video of the scratch sequences (see Video 4.1 for 200 V sample), it was possible to analyze the complete scratch process; in the forward sequence and from the panoramic view of the forward scratch sequences (Figure 4.8a), one can distinguish two failure transitions: (i) the lower critical load, defined as  $L_{c1}$ , and (ii) the higher critical load,  $L_{c2}$ . At the beginning of the test, the load at which the contact between the tip and the surface is detected and at which the sliding loading process starts is 0.03N. When the load is increased up to  $L_{c1}$ , cohesive cracks start to appear inside, but at the rear, of the contact (Figure 4.8a1.1 and Figure 4.8a1.2). These are present in the *post mortem* and *in situ* views of the morphology of  $L_{c1}$ . From these images, one can see that the  $L_{c1}$  failure corresponds to arched shape cracks formed in the direction of the scratch motion. The *in situ* observation shows that this failure occurs inside the contact but toward the rear which is only assumed in conventional scratch testing. These kinds of cracks are



attributed to tensile cracking due to the bending of the coating below the tip [184]. Considering our particular case of ceramic films deposited on a compliant substrate, this bending is the result of the lack of load carrying capacity of the polymer substrate. Furthermore, it can be seen that this failure does not lead to a delamination of the coating, and Lc1 can be considered to be a cohesive failure of the film. As the load increases, similar cracking can be observed on the delaminated part of the scratch track in Figure 4.8 meaning that the hardcoat has failed as well. After this first failure, the crack density increases. In the mean time, one can see a dark region at the back of the tip that fades away. This phenomenon, well described in [178], is due to the viscoelasticity of the sample. Simultaneously, one can see a dark zone at the front of the tip caused by the formation of pile-up [185]. Finally, further loading leads to the delamination of the coating at Lc2.

Lc2 (Figure 4.8a2.1) has a smooth arched shape with cracks forming at the front of the contact and extending in the opposite direction of the scratch motion. *In situ* observation of Lc2 (Figure 4.8a2.2) shows that this failure starts far in front of the contact by a cohesive fracture of the coating that leads to its delamination. Moreover, a detailed analysis of the Lc2 mode reveals that the cohesive crack at the initiation of this failure mode originates at a small defect in front of the tip (Figure 4.9). As the tip approaches this defect, a cohesive crack grows from it following an isochromatic fringe (Figure 4.9a to Figure 4.9e), and the coating starts to delaminate (Figure 4.9f to Figure 4.9i). We believe that this is due to the crack deflection and propagation at the interface between the hardcoat and the film. In conclusion, Lc2 includes two steps, namely, a cohesive cracking followed by an adhesive failure.

After Lc2 is reached, and until the end of the scratch process (30 N), it can be seen that the delaminated part of the coating in front of the contact is segmented. The individual segments end in an arched line at a certain distance from the contact. *Post mortem* and *in situ* images (Figure 4.8a3.1 and Figure 4.8a3.2, respectively) taken at the end of the forward scratch sequence (30 N) show that the delamination in front of the contact is broken up into four pieces, and one can note that almost all the coating remains attached to the substrate during testing meaning that very few free debris are formed during the scratch process. Note however that this is more evident in the *in situ* image (Figure 4.8a3.2) and could easily be missed in a *post mortem* analysis.

#### 4.3.2.3.2 *In situ reverse scratch mode*

The reverse sequence test (see Video 4.2 and Figure 4.8b) provides several interesting observations. It exhibits three different kinds of transition loads: a critical load  $L_{c3}$  at the very beginning of the scratch sequence, i.e., at around 30 N, followed by a lower critical load  $L_{c2}$  and, finally, the lowest critical load  $L_{c1}$ .

At the beginning of the test, during the loading phase, one can see circular bending cracks appear inside the contact area followed by a redistribution of the stress field at the beginning of the sliding process (Figure 4.6). At this point, an initial cohesive crack  $L_{c3}$  (i.e., a crack inside the coating itself) appears in front of the contact far from its edge that leads to the delamination of the coating. The delaminated zone in front of the contact is segmented and it ends following one isoclinic line. It can be noticed that sliding is needed to initiate the delamination of the coating. This might be due to an increase in shear stress but we rather believe that it is attributed to the formation of a pile-up because the coating does not crack along the maximum shear stress fringe. Subsequently, the delamination stops in front of the tip at the edges of the contact zone at the critical load  $L_{c2}$  (circled in Figure 4.8b2.2). As shown in Figure 4.8b2.1, the morphology of  $L_{c2}$  in reverse sequence does not have the same arched shape as in the forward sequence, but the cracks are spread along the scratch track.

Afterward, while the load is still decreasing, cracks appear inside the track but at the rear of the contact: Figure 4.8b1.1 and Figure 4.8b1.2 present *in situ* and *post mortem* morphology of  $L_{c1}$  in reverse scratch mode. Hence, one can see that the  $L_{c1}$  morphology is arched with cracks extending in the direction of the sliding motion. Finally, as the load decreases, no more failures are visible until the end of the test.

## 4.4 Discussion

### 4.4.1 Scratch failure analysis

Both  $L_{c1}$  Fwd (forward sequence) and  $L_{c1}$  Rvs (reverse sequence) occur at approximately 1 N and their shapes are not complete circles due to the compressive stress generated by the tip inside the front part of the contact which prevents cracks propagation. They occur inside the coating

itself without inducing delamination of the coating. Their similarity leads us to conclude that they originate through the same failure mechanism defined as Mode I.

Conversely to Lc1, the two Lc2 loads in forward and reverse scratch modes (Figure 4.8a2.1 and Figure 4.8b2.1, respectively) present quite different morphologies and occur at very different loads. This leads us to conclude that the Lc2 Fwd and Lc2 Rvs do not correspond to the same kind of failure process and that they should be analyzed separately one from the other. The Lc2 Fwd failure mechanism is usually described as a buckling failure [118, 184] while Lc2 Rvs allows one to analyze the adhesion mechanism alone. In addition, through the *in situ* and *post mortem* analyses of the failure morphologies of Lc2 Fwd (Figure 4.8a2.1 and Figure 4.8a2.2, respectively) and Lc3 Rvs (Figure 4.8b3.1 and Figure 4.8b3.2, respectively) one can notice a similarity leading to a conclusion that Lc2 Fwd and Lc3 Rvs are initiated by the same buckling failure mechanism. Hence, we choose to refer to Lc2 Fwd and Lc3Rvs as Mode II and Lc2 Rvs as Mode III.

Finally, the same segmentation of the delaminated part of the coating is present in the forward and the reverse sequences (as shown by Video 4.1 and Video 4.2). This segmentation will be referred to as Mode IV and it will be analyzed as a function of the coating residual stress in the next section.

In summary, based on the distinction between the forward and the reverse scratch tests and on the *post mortem* and *in situ* observations, four main failure modes can be highlighted: Mode I, Mode II, Mode III and Mode IV. These modes are related to critical loads Lc1, Lc2 Fwd, Lc2 Rvs and segmentation, respectively. Modes I and II are directly linked with the cohesion of the film. Mode II starts with a cohesive failure of the coating generating its delamination, while Mode III represents the end of the propagation of the delamination. Finally, Mode IV represents the brittleness of the coating giving rise to an appearance of more segments for more brittle coatings. All these modes of failure will be linked to the internal stresses of the coating in the next section.

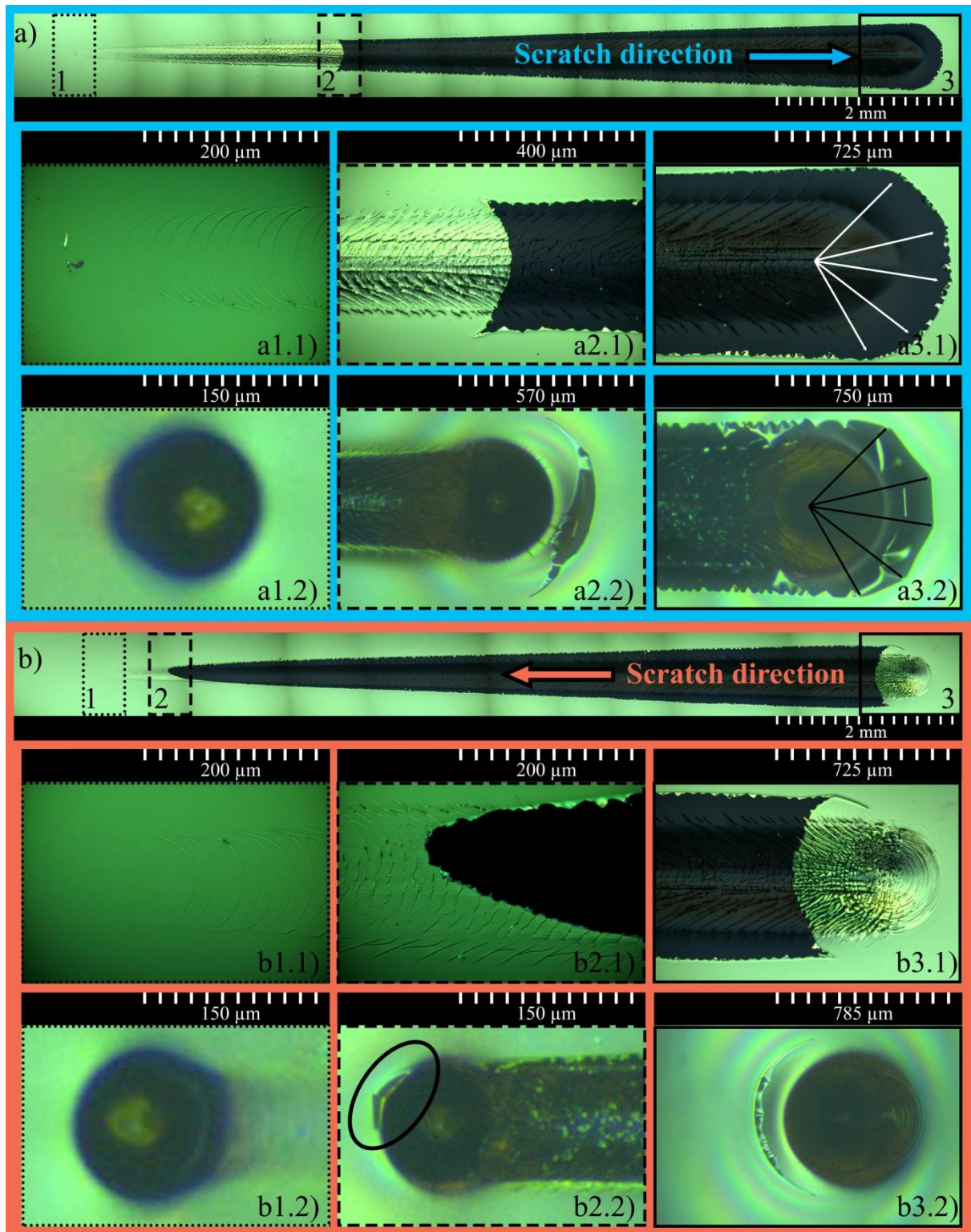


Figure 4.8: *Post mortem* scratch panorama sequences in a) forward sequence; b) reverse sequence. a1.1 to a3.1 and b1.1 to b3.1 present a zoomed-in view of the different failure modes while a1.2 to a3.2 and b1.2 to b3.2. are *in situ* pictures of the same failure modes.

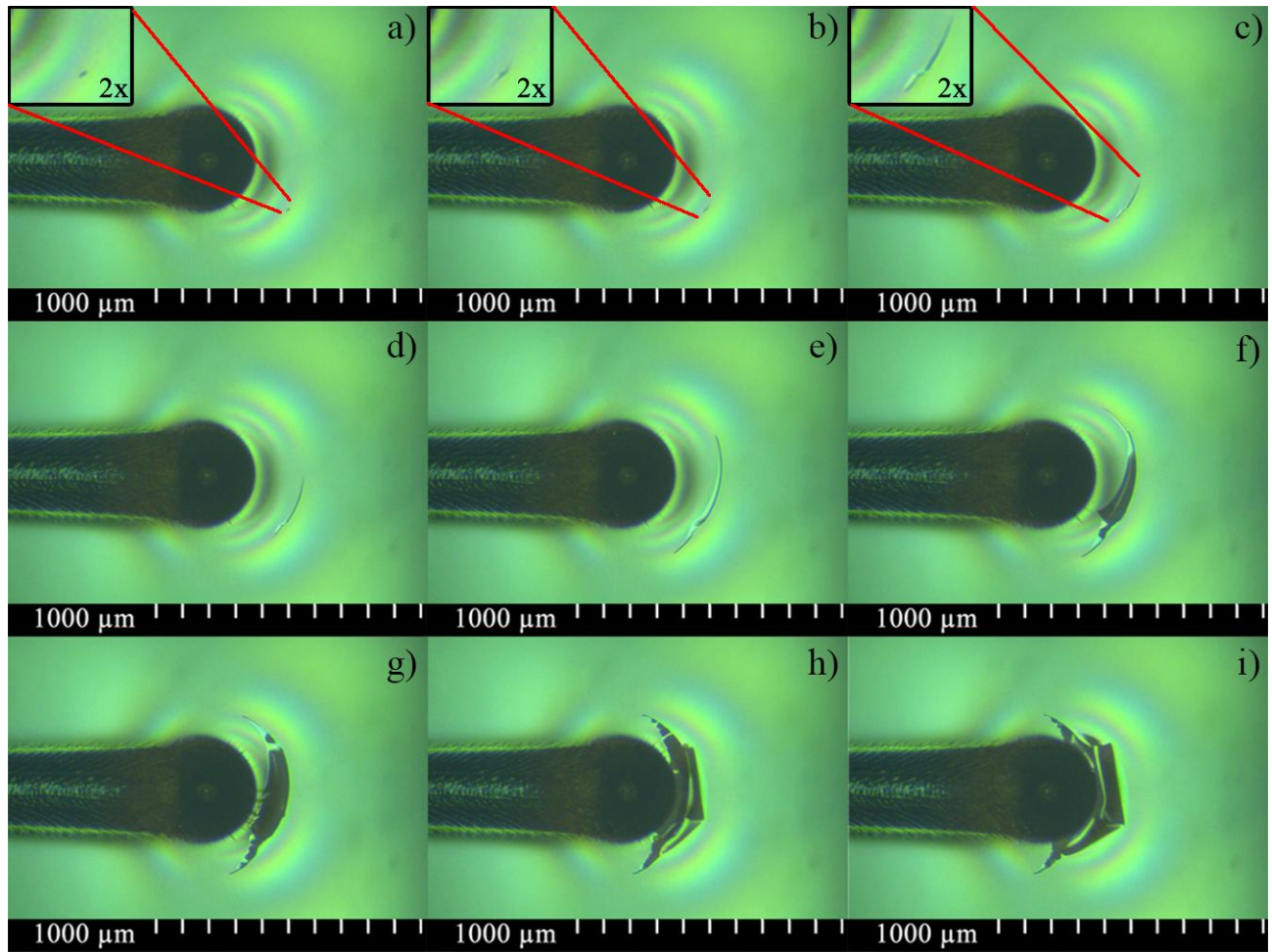


Figure 4.9: Delamination process (Lc2) during a forward sequence scratch test using through-substrate *in situ* observation. Insets represent a zoomed-in view of a pre-existing defect at the origin of the fracture of the coating.

## 4.4.2 Mechanical properties and failure modes vs. stress

### 4.4.2.1 Nanoindentation results and residual stresses

Figure 4.10 shows the evolution of the hardness ( $H$ ) and the reduced Young's modulus ( $E_r$ ) as a function of the residual stress ( $\sigma_r$ ). Despite the scatter in the data, one can observe a linear dependence between the nanoindentation results and the residual stress as observed in the case of hardness in [186, 187]. From these dependencies, the reduced modulus and the hardness for a  $\text{TiO}_2$  coating free of internal stress have been evaluated at 154 GPa and 6.5 GPa, respectively.



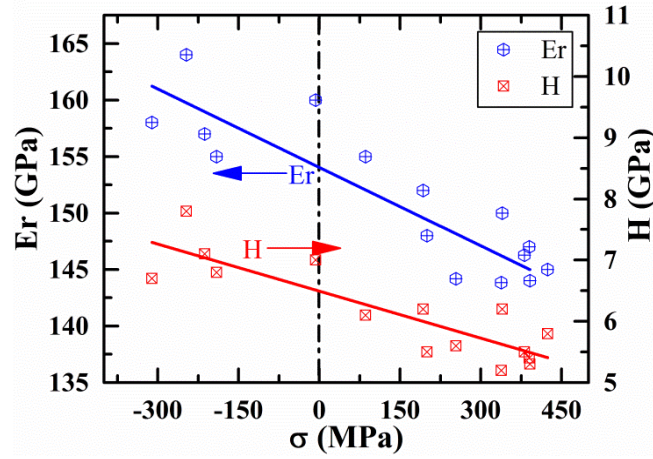


Figure 4.10: Evolution of the reduced modulus and the hardness as a function of the internal stress in the  $\text{TiO}_2$  films.

Considering a fully developed plastic zone, the mean contact pressure and the hardness are equivalent and they can be linked with the yield stress of the indented material as follows [73]:

$$P_c = H = C_{ind}\sigma_y. \quad (4.13)$$

Here,  $P_c$  is the mean contact pressure,  $H$  is the hardness,  $C_{ind}$  is a constant representing the constraint factor of the tip and  $\sigma_y$  is the yield stress of the material.

Then, considering a biaxial internal stress in the coating, Equation 4.13 can be rewritten as [73, 188]:

$$P_c + \sigma_r = H = C_{ind}(\sigma_y - \sigma_r). \quad (4.14)$$

For a coating free of stress, Equation 4.14 is equivalent to Equation 4.13 and Equation 4.14 predicts a linear dependence between  $H$  and  $\sigma_r$  allowing one to extract the value of  $C_{ind}$  and  $\sigma_y$  from Figure 4.10.  $C_{ind}$  is obtained from the slope of the linear fit, and it is found to be 2.56 which is in good correlation with values usually obtained for other materials [164]. The yield stress of  $\text{TiO}_2$  is 2.54 GPa calculated from Equation 4.14, and the hardness is estimated to be 6.5 GPa for the stress-free  $\text{TiO}_2$  coating. This method allows evaluating both the constraint factor of the tip and the yield stress of the coatings.

#### 4.4.2.2 Failure modes and residual stress

Residual stress is reported to be the main source of coating failure (mainly cracking and delamination) [163, 164]. It appears important to link the failure modes and the residual stress. Indeed, depending on which failure mode is the most critical one for a specific application, managing the internal stress level can help to maximize the durability of the final product.

Figure 4.11 shows the critical loads as a function of the internal stress in the coatings for the four main failure modes described above. As shown in Figure 4.11a, a linear dependence exists between Lc1 and the internal stress. The more compressive the stress, the higher the Lc1. Mode I is therefore considered to be a tensile mode of failure. This mode exhibits quite good reproducibility, as shown by the error bars, and a hysteresis is present between the reverse and the forward sequences. Lc1 are obtained by *post mortem* observation of the arc-shaped cracks in the middle of the scratch track. *In situ* observations allow one to see that a negative and a positive offset due to the width of the tip exist during the evaluation of the Lc1 Fwd and Lc1 Rvs, respectively (Figure 4.12). Taking the center of the tip as the new reference point for the evaluation of the Lc1 values gives an offset of approximately 0.162 N. After this correction, the values of Lc1 Fwd and Lc1 Rvs are in agreement and superimposed (see Figure 4.11a). In the absence of *in situ* observations, one might average the values obtained in reverse and forward sequences in order to correct the values of Lc1.

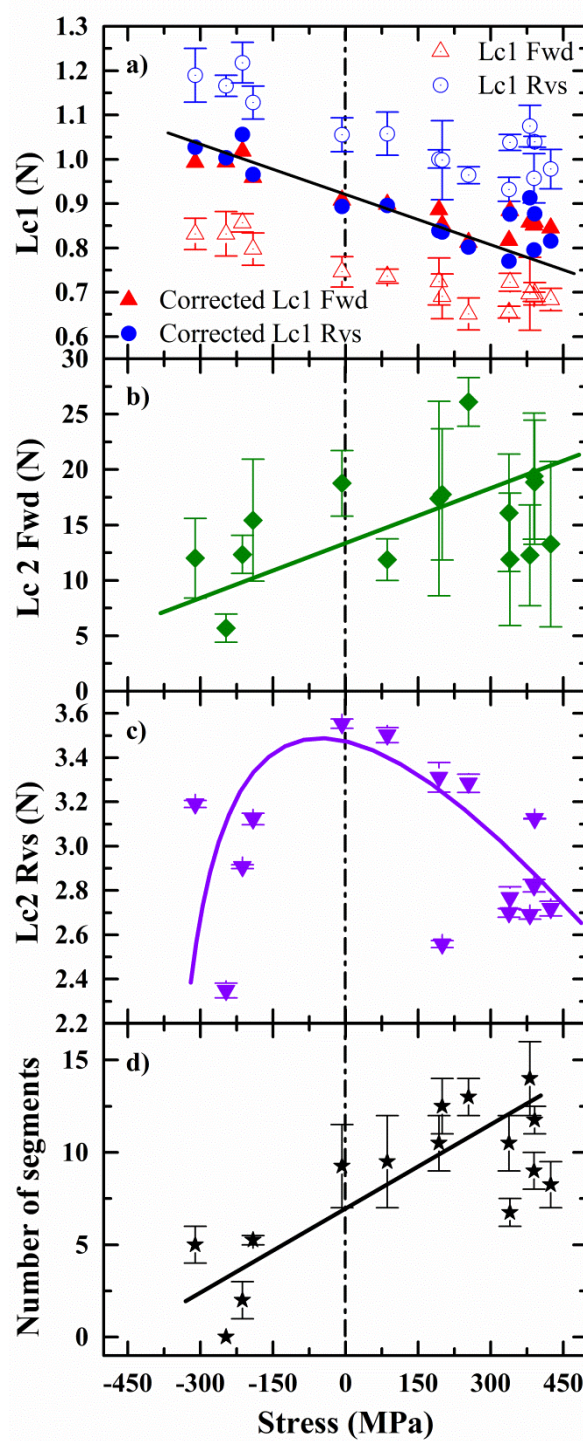


Figure 4.11: Evolution of the critical loads as a function of residual stress for, a) Lc1 Fwd, Lc1Fwd corrected, Lc1 Rvs and Lc1 Rvs corrected (the black line is a linear fit on the corrected values), b) Lc2 Fwd, c) Lc2 Rvs, and d) Evolution of the number of segments in the delaminated part of the coating in front of the tip as a function of the film stress,  $\sigma_r$ .



Assuming a linear dependence of the stress applied by the indenter with the applied load, we obtain:

$$\sigma_i = \alpha L, \quad (4.15)$$

where  $\sigma_i$  is the stress generated by the indenter at the applied load  $L$ , and  $\alpha$  is a constant in  $\text{m}^{-2}$ . By superimposing the stress field of the indenter and the internal stress of the coating, the actual total stress,  $\sigma_{total}$ , in the coating can be defined as [118, 163, 164]:

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_r. \quad (4.16)$$

Therefore, the critical tensile stress generating the failure of the coating in Mode I,  $\sigma_{Mode I}$ , is:

$$\sigma_{Mode I} = \alpha_1 Lc1 + \sigma_r, \quad (4.17)$$

or,

$$Lc1 = \frac{\sigma_{Mode I} - \sigma_r}{\alpha}. \quad (4.18)$$

Consequently, one can extract  $\sigma_{Mode I}$  from Equation 4.18 by using a linear fit of the corrected curves in Figure 4.11a. Using the slope and the intercept of the fit ( $3.54 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$  and 0.92 N, respectively) it is found that the critical tensile stress of the deposited layers is 2.60 GPa calculated from Equation 4.18 which is in good agreement with  $\sigma_y = 2.54 \text{ GPa}$  found from the indentation results and Equation 4.14. Since  $\text{TiO}_2$  layers are brittle in nature, the analysis of hardness and  $Lc1$  as a function of stress has allowed us to extract values of the yield stress for films as thin as 300 nm.

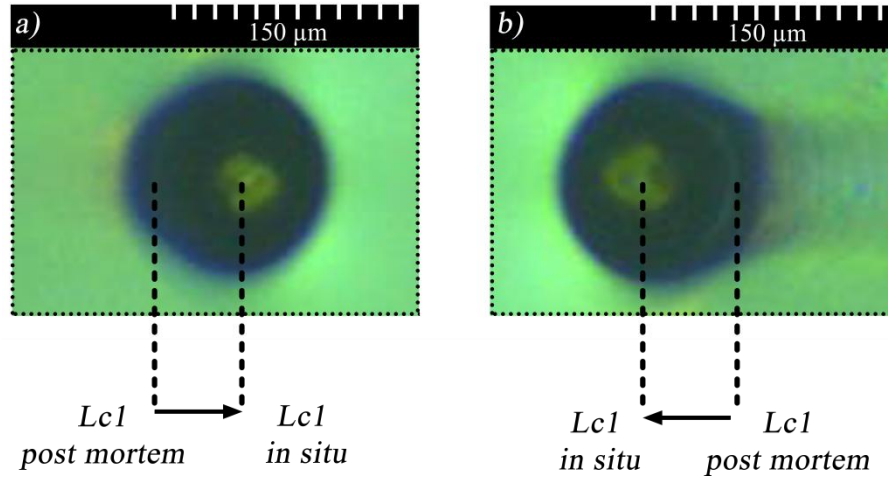


Figure 4.12: *in situ* pictures of Lc1 in a) forward sequence and in b) reverse sequence showing the offset between Lc1 recorded in a *post mortem* observation and Lc1 recorded *in situ*.

For comparison, the strain,  $\varepsilon$ , applied by the tip at a load of Lc1 has been calculated using the following equation:

$$\varepsilon = \frac{l - d}{d}, \quad (4.19)$$

where  $d$  is the diameter of the spherical projected contact area at Lc1, and  $l$  the length of the curved segment following the tip shape Figure 4.13. As the coating is free to slip along the tip, Equation 4.19 is giving an over estimation of the strain but this value can be considered as an upper limit of the applied strain for the critical stress calculation. Applying Hooke's law using a value of  $E=154$  GPa extracted from nanoindentation testing and a value of the strain of 0.025 found using Equation 4.19, the upper limit of the critical tensile stress is estimated to be 3.85 GPa. This value is 50% higher than the one found from Equation 4.18 but being an upper limit of the critical tensile stress, it remains consistent and confirms the values obtained for  $\sigma_{\text{Mode I}}$  using Lc1.

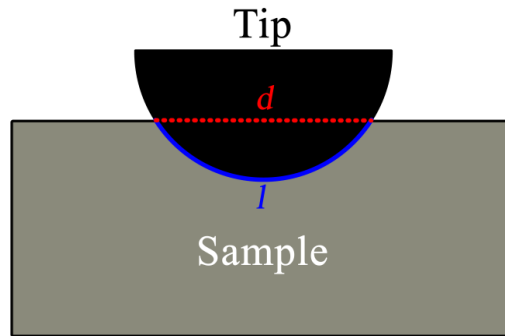


Figure 4.13: Schematic representation of the characteristic lengths  $l$  and  $d$  used for the calculation of the applied strain using Equation 4.19.

In contrast to the assessment of  $Lc1$ ,  $Lc2$  Fwd presents large error bars, and appears to increase as stresses become tensile (Figure 4.11b). Mode II is therefore assumed to be a compressive mode of failure. However, compression cannot lead to failure directly, and compressive stress may rather promote pile-up formation. This pile-up may induce tensile stresses locally, especially around defects [159]. The effect of defects on this failure mode has previously been shown by the results in Figure 4.9 where a tensile crack is seen to grow from a local defect. Therefore, Mode II is assumed to be mainly controlled by defects, and does not represent the adhesion of the coating in this work.

The first observation that can be made regarding Figure 4.11c is the size of the error bars. Indeed,  $Lc2$  Rvs exhibits almost no variation compared to  $Lc2$  Fwd (Figure 4.11b). Moreover, minimizing the internal stresses increases the resistance to delamination propagation (Figure 4.11c). Therefore, Mode III is considered to be a shear stress mode of failure. Mode III appears to be more representative of the adhesion than the other modes.

As suggested by Figure 4.11d, Mode IV, the number of segments in the delaminated part of the coating in front of the contact, is linked to the internal stresses of the films, and large tensile stresses lead to the creation of numerous segments. This segmentation occurs in a tensile mode; therefore, the presence of the compressive stress limits the fracture of the film.

Finally, the four failure modes can be directly linked to the internal stress state of the film allowing one to manage stress in order to enhance scratch resistance of the coating as a function of the observed failure modes. The link between the stress and the failure mode is schematically illustrated in Figure 4.14; it indicates how to maximize the critical load for the type of chosen

failure. Thereby, to delay the onset of tensile cracking, the favored internal stress will need to be in compression, while if one wants to delay the fracture produced by the development of the pile up, one should opt for a tensile internal stress. If the spread of delamination is the main issue, reducing as much as possible the stress in the coating will be preferred. Finally, by weighing each type of failure by its relative importance, one could define the best compromise in terms of internal stress for the specific application.

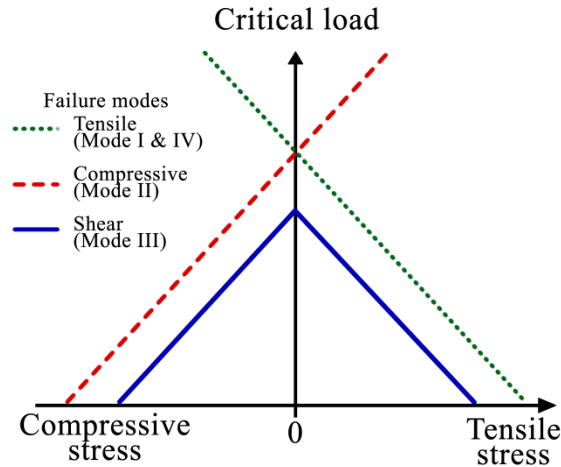


Figure 4.14: Schematic representation of the link between the failure modes and coating internal stresses.

## 4.5 Conclusion

In this work, a novel *in situ* scratch test approach and a new scratch testing methodology have been presented and tested. This technique allows one to visualize the contact between the sample and the tip during the scratch test through a transparent substrate. It is then possible to analyze the contact in terms of friction and contact pressure all along the scratch test; two contact regimes have been defined and linked to the tip geometry. The use of polarizers allows one to visualize the stress field surrounding the contact area and to observe its evolution at the beginning of the sliding phase. The introduction of the reverse scratch mode can be used to decompose the delamination process and to observe the transition between the delaminated and the undelaminated part of the scratch track, while exhibiting more repeatability in the definition of the critical load of the coating. Therefore, it provides reliable results linked to the adhesion of the film itself unlike the forward sequence, and it allows one to correct the values of the critical load

thanks to *in situ* observation. It was found that the forward sequence exhibits a hysteresis compared to the reverse sequence in terms of the critical loads. This hysteresis is further explained by different modes of failure initiation observed *in situ*. Finally, by studying coatings possessing different internal stress levels, we were able to link specific failure modes with the corresponding stress. In addition, one can extract yield stress of thin brittle coatings from indentation and scratch measurements.

This methodology has demonstrated its significance through the study of TiO<sub>2</sub> optical coatings with pre-determined internal stresses, and it allowed for the identification of scratch failure mechanisms linked to tensile, compressive or shear stress modes of failure. This procedure is suitable to investigate failure mechanisms in relation to the toughness and surface fatigue of bulk transparent materials as well as of coatings deposited on transparent substrates such as plastic and glass in different working environments including humidity, lubrication and other effects.

### **Acknowledgements**

The authors wish to thanks Mr. Francis Turcot for his technical assistance which made this study possible. This research has been supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through the NSERC Multisectorial Industrial Research Chair in Coatings and Surface Engineering (Project #IRCPJ 433808-11)

## **CHAPITRE 5    ARTICLE 2 : *IN SITU* REAL TIME NANOWEAR TESTING METHOD OF OPTICAL FUNCTIONAL THIN FILMS**

**Thomas Poirié, Thomas Schmitt, Etienne Bousser, Ludvik Martinu, Jolanta Ewa Klemberg-Sapieha**

Engineering Physics Department, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3A7

E-mail: [jsapieha@polymtl.ca](mailto:jsapieha@polymtl.ca)

This article has been published in the journal Tribology International

### **Abstract**

In the present work, we propose a new approach allowing for the in-situ real time observation of wear mechanisms of optical thin films on the nanoscale. The nanowear tests were performed using the scanning probe imaging and 2D monitoring capabilities of a depth-sensing nanoindenter. By recording the topographic and coefficient of friction (COF) images, it is possible to retrace the history of the wear track in real time. This method allows one to distinguish between different stages of wear related to different mechanisms (running-in, abrasive wear, surface fatigue). This new approach is illustrated for a SiO<sub>2</sub> thin film deposited onto a plastic substrate. The proposed methodology can be generalized and applied to a wide variety of functional and tribological systems.

**Keywords:** Scanning probe microscopy, optical coatings, in-situ nanowear, wear mechanisms.

## 5.1 Introduction

Over the last decade tribology testing at the nanoscale has been a subject of great interest to both the research and industrial communities. This specific field has emerged, in part, thanks to the development of atomic force microscopy (AFM) [119, 189-193], more generally, scanning probe microscopy (SPM) techniques used with or without lateral force microscopy (LFM) [190] or frictional force microscopy (FFM) [119, 191, 194, 195]. Nanotribology studies have been stimulated by applications such as magnetic storage devices (i.e., hard drives) [195-201], microelectromechanical systems (MEMS - e.g., accelerometers, inkjet heads or pressure transducers) [189-192, 194, 195, 199, 200, 202, 203], and by aerospace, marine and automobile applications [195, 204]. In particular, the development of touch screens has increased the need for in-depth knowledge of the mechanical and tribological properties of optical thin films deposited on glass and plastic substrates requiring the development of protective transparent coatings [148, 205]. The tribological studies of SiO<sub>2</sub> films have been performed for films deposited on silicon wafers [192, 194, 206], but less work has been published for films deposited on plastic or glass substrates, of interest to the ophthalmic lens industry [195], micromechanical and optical systems, architectural glass [195], or touch screens.

Several wear mechanisms can take place at the micrometric or nanometric scales. Depending on the contact condition (plastic or elastic), wear will be the result of plastic deformation, abrasion, adhesion, fatigue, corrosion or a combination of these mechanisms [207]. Recently, atom attrition and stress-induced chemical reactions were found to lead to wear at sub-nanometer scale [146, 208]. In response, several methodologies allowing for the assessment of tribological properties at the nanoscale have been proposed. These include a methodology based on the use of a quartz crystal microbalance (QCM) to study slippage of absorbed films [193, 209], a surface force apparatus (SFA) technique where two cylinders are crossed and pressed together to obtain a circular contact [193], and a more conventional sliding wear method in which a tip of small radius is pressed onto a surface and displaced with a lateral motion. It should be noted that the latter two methods can be seen as approximating a single asperity contact [190, 191, 195, 201] which has been proposed as a definition for nanotribology [210]. In the case of nanotribological studies the applied load usually ranges from a few nanonewtons [193] to several millinewtons [211].

Regarding sliding wear methodologies, two particular approaches have been reported: a) reciprocal scanning over a square surface area (2D) [189, 197, 200, 201, 212], and b) single line reciprocal scanning (1D). The latter technique (b) can be divided into four sub-categories: (i) conventional reciprocating sliding wear testing [192, 198, 200], (ii) high frequency fretting [190, 199], (iii) progressive load increase scratch testing [213, 214], and (iv) transverse force modulation reciprocating sliding wear [196]. Usually, for the single line method, the wear depth and the coefficient of friction are monitored during testing [198, 215, 216]; however, this is not the case for the square scanning wear method. In the techniques using indenter counter-bodies, several tip geometries could be used: a standard  $\text{Si}_3\text{N}_4$  AFM tip, a diamond tip of various shapes (e.g., hemi-spherical or pyramidal (Berkovich and cube corner) geometries), or even an  $\text{SiO}_2$  microsphere (see references [192, 199, 207]). Other tip materials could also be used in order to better approximate the real contact conditions. Figure 5.1 presents an organizational chart depicting the different approaches in nanotribological testing.

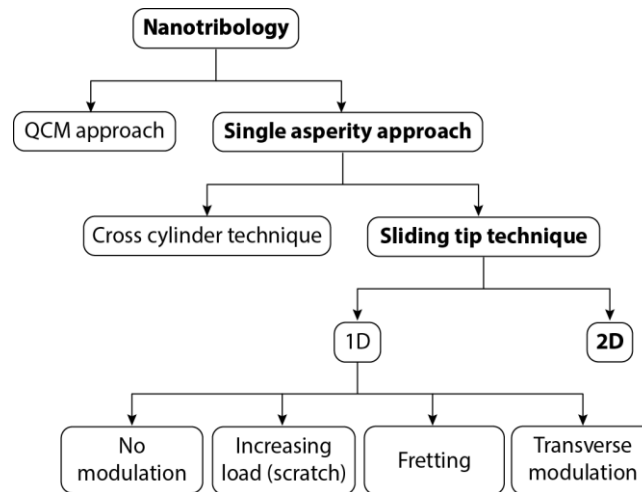


Figure 5.1: Proposed classification of nanotribological testing methods (Sections relevant to the proposed methodology are presented in bold).

*In situ* observation of friction and wear processes is of great interest and several methods are already available at micro- and nanoscale to enhance the understanding of the wear processes [129, 130, 146, 217]. In the present work we propose a new approach to better understand the nanotribological wear mechanisms of thin films or surfaces by combining a scanning area wear method with *in situ* monitoring of the tip displacement and of the coefficient of friction. The



indenter tip is used to simultaneously wear and image the surface. In this way it is possible to follow the wear process in real time and to acquire a stop motion movie of the wear process in order to retrace the history of the damage mechanisms pixel-by-pixel at the nanoscale with no need of transmission or scanning electron microscopy or the use of double cantilever AFM tips as reported previously [129, 146, 217]. The proposed technique is applied here for the nanowear study of a model optical thin film deposited on a plastic substrate. Using the *in situ* capabilities of the technique the nanowear mechanisms of the film is assessed in detail.

## 5.2 Experimental methodology

### 5.2.1 Material preparation

The material chosen for this study is an evaporated SiO<sub>2</sub> layer widely used as a low refractive index film in optical filters. In addition, commonly used ophthalmic plastic substrates (CR39) coated with a protective hardcoat of a thickness of about 3.2  $\mu\text{m}$  were used for the nanowear measurements, while crystalline silicon substrates were used for the evaluation of the film thickness and optical properties ( $n$  and  $k$ ).

Prior to deposition the substrates were cleaned using a dry nitrogen gas flow to remove any surface particulates. The SiO<sub>2</sub> thin films were deposited in a box coater system (BOXER PRO, Leybold Optics GmbH) by electron beam evaporation at room temperature. The pressure in the chamber was  $7.5 \times 10^{-6}$  Torr and the deposition rate was  $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ . Quartz crystal microbalance (QCM) regulation of the deposition process was used to keep the deposition rate constant by controlling the e-beam current which was approximately constant at 50 mA. The deposition time was 227 seconds in order to obtain a film thickness of 200 nm.

The thickness and optical properties ( $n$ ,  $k$ ) of the coating were measured using variable angle spectroscopic ellipsometry (J.A. Woollam Company, Inc.), and the data was analyzed using a Cauchy model (CompleteEASE software, J.A. Woollam Company, Inc). The film characteristics were as follows: thickness of 200 nm, refractive index  $n=1.47$ , an extinction coefficient  $k=7.3 \times 10^{-5}$  at 550 nm.

### 5.2.2 Nanotribology characterization

The hardness and reduced modulus of the CR39 substrate, the hardcoat and the SiO<sub>2</sub> film have been measured by depth-sensing nanoindentation using a Berkovich tip following the methodology described elsewhere [218]. The mechanical properties presented in Table 5.1 are in good agreement with those found in [219] for CR39 substrate and in [220-222] for the SiO<sub>2</sub> coating. Indeed, the relatively low values of hardness and reduced modulus obtained for the SiO<sub>2</sub> films are attributed to the porous nature of coatings deposited under the low energy conditions of the process described above.

Table 5.1: Mechanical properties of the different materials measured by nanoindentation.

	Reduced modulus (GPa)	Hardness (GPa)
<b>CR39</b>	3.6	0.20
<b>Hardcoat</b>	6.0	0.57
<b>SiO<sub>2</sub> coating</b>	38	3.5

The nanowear tests were performed using a depth-sensing indentation system (Triboindenter TI 950, Hysitron, inc.) equipped with a closed loop scanner which enhances scanning linearity, and it nearly eliminates the piezo drift. The imaging position resolution of the scanner is better than 0.5 nm with a linearity error and a hysteresis below 0.05%. In addition, a 2D transducer was used to control the normal load and to monitor the vertical displacement of the tip as well as the lateral force. The counter-body was a conical diamond tip of 90° opening angle with a spherical cap. A diamond tip was chosen due to its mechanical resistance and chemical stability [199]. The radius of curvature of the indenter tip was determined using a fused quartz reference sample according to the area function calibration method as described in the ISO 14577-2 standard [170], and it was estimated to be approximately 1400 nm. The nanowear tests were conducted at room temperature and at a relative humidity of 22%.

In order to limit the number of wear mechanisms involved, a load at which no plastic deformation occurs was desirable. To determine such load, 100 indentations with maximum indentation loads ranging from 10 to 10,000  $\mu\text{N}$  were made in the coated surface with the same indenter that was to be used for the wear testing. A trapezoidal load function was applied with

constant time segments of 5 s for the loading period, 2 s for the holding period, and 5 s for the unloading period. As an example, a selection of load-displacement indentation curves is presented in Figure 5.2. From these indentation results, the value of 500  $\mu\text{N}$  was chosen as the normal applied load for the subsequent wear test since no plasticity is developed (see the inset in Figure 5.2), but it is large enough to generate wear in a reasonable amount of time. Note that at this load, the energy apparently lost during the indentation cycle (area between the loading and the unloading curves) is attributed to the viscoelasticity of the substrate as no residual depth remained after the indentation.

To characterize the contact between the tip and the sample during the wear process, the load–displacement curve at 500  $\mu\text{N}$  was analyzed using the well accepted Oliver–Pharr methodology [67]. From this analysis, one could determine the maximum contact depth during indentation and thus calculate the radius of the projected contact area,  $a_c$ , using the area function of the indenter ( $a_c = 485$  nm). The mean contact pressure during the wear test can therefore be calculated by dividing the applied load (500  $\mu\text{N}$ ) by the projected contact area ( $P_c = 676$  MPa).

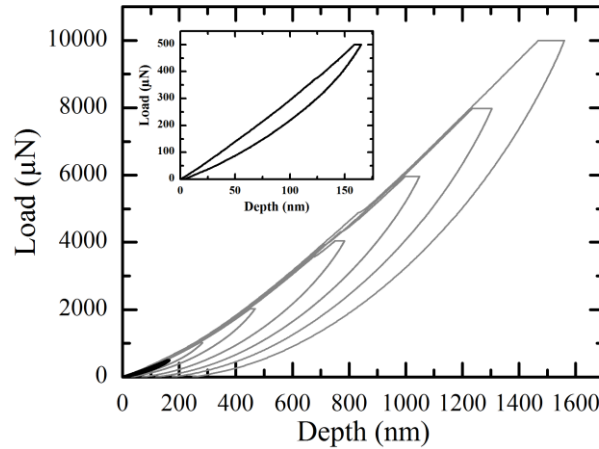


Figure 5.2: Indentation load-displacement curves of an evaporated  $\text{SiO}_2$  film (200 nm thick) on a CR39 substrate using a cono-spherical tip. The inset represents the indentation using a 500  $\mu\text{N}$  maximum load.

The wear experiment consists in scanning a  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  area at a normal load of 500  $\mu\text{N}$  at a scanning tip speed of 40  $\mu\text{m/s}$  over 500 cycles for an approximate total testing time of 18 h. Each cycle is composed of 256 lines of 256 pixels, while each line is scanned once in each direction (forward and reverse). The evolution of the topography and the lateral forces is recorded during

the wear process and a matrix of four images is generated after each cycle composed of two topographic images (forward and reverse directions) and two lateral force images (forward and reverse directions). By recording all images, it is possible to build a stop motion movie of the wear track over the duration of the test (see media file available on the website, Video 5.1). Therefore, with all these images, one can follow the evolution of the topography and of the friction coefficient at any of the 256 x 256 pixels composing the image of the worn surface.

From the number of pixels per scan (256 x 256) and the area of the scan (10 x 10  $\mu\text{m}^2$ ), the pixel size is calculated to be a square of 39 x 39 nm<sup>2</sup>. As the radius of the contact area was found to be 485 nm, the projected contact area is 0.74  $\mu\text{m}^2$  meaning that the scanning tip covers approximately 486 pixels at any given time during testing. Consequently, during each cycle every pixel is roughly worn by 2 x 25 passes due to the overlapping of the line scans. If lines are considered as discrete pixels, each pixel of the worn surface is in contact with the tip 972 times per cycle (except for the pixels at the periphery of the wear track). In summary, for 500 cycles, each pixel is worn approximately 500,000 times.

To calculate the average lateral force, the lateral force signal of forward and reverse scans on each pixel were subtracted and divided by 2 (the forward and reverse signals are expressed as  $X+F_l$  and  $X-F_l$  where  $X$  is a constant and  $F_l$  the lateral force). Therefore, the ratio between the lateral force ( $F_l$ ) and the applied load ( $F_n$ ) was used to calculate the friction coefficient during the wear test as:

$$\mu = \frac{F_l}{F_n}. \quad (5.1)$$

In addition, to evaluate the evolution of the topography along a chosen line at a given number of cycles, profiles are extracted from the topographic images using an open source SPM data analysis software (Gwyddion 2.37) [223].

A script and a graphical user interface using Matlab version 7.12.0 were developed to analyze the images and to build the stop motion movie of the wear process. First of all, the script corrects the level of all images. On the first image three points corresponding to the same plane are selected. From this plane the tilt of the sample is determined and all subsequent images are corrected with respect to this value. In addition, the location of the first selected point is used as the

topographical reference for each subsequent image, i.e., all images have their topographical zero at the same (x; y) coordinate pixel. After this correction, pixels of particular interest can be selected and the code builds the stop motion movie and a graph of the evolution of the topography and COF as a function of the cycle number over the whole picture as well as of the previously chosen points. This allows one to retrace the history of the wear process by following the evolution of the topography and the friction coefficient at a specific chosen pixel or averaged over the whole area throughout the wear test.

After the test, the same tip was used to scan the worn surface over a  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  area, at a normal load of  $2 \mu\text{N}$  using a  $5 \mu\text{m/s}$  scanning speed. *Post mortem* topographical images were also analyzed using Gwyddion 2.37 in order to obtain line scan profiles and 3D topographical images of the worn area. The tip was also imaged using scanning electron microscopy (SEM, Jeol JSM7600F) to assess if any material transfer occurred from the sample to the tip during the wear process. Results using a conventional methodology commonly used in nanowear testing will first be presented in which the wear coefficient,  $K$ , is calculated as [205]:

$$K = \frac{V}{F_n L}, \quad (5.2)$$

where  $V$  is the volume lost during the test,  $F_n$  the applied load, and  $L$  the sliding distance.

## 5.3 Results and discussion

### 5.3.1 Conventional post-mortem nanowear test analysis

In Figure 5.3a we show a 3D topographic representation of the wear track after the wear test. One can see that material accumulation is present on the edges of the wear track, and that this occurs preferentially perpendicular to the scan direction. Even if the majority of the debris is located at the edges of the wear track, some debris seem to be embedded at the bottom of the worn area. Indeed, one could assume that debris from the  $\text{SiO}_2$  layer could be embedded into the hardcoat (which is softer than the  $\text{SiO}_2$  coating) and remain trapped in the wear track.

The *post-mortem* profile of the wear track along the dashed line, indicated in Figure 5.3a, is presented in Figure 5.3b. It shows that material is accumulated up to  $250 \text{ nm}$  above the initial surface whereas the center of the wear track is  $500 \text{ nm}$  below the initial surface. It can be

concluded that the whole  $\text{SiO}_2$  layer is worn during the test and that the hardcoat has also begun to be worn away. From these results, the global wear coefficient of the sample can be calculated using Equation 5.2, and it was found to be  $24 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ , i.e., twice of the value found in [205] for  $\text{SiO}_2$ . This can be attributed to the fact that the  $\text{SiO}_2$  was deposited on plastic, without ion beam bombardment, leading to a lower hardness and thus a higher wear coefficient. Note that the wear of the hardcoat which has an even lower hardness also contributes to this high value.

From the micrograph of the diamond tip taken directly after the test (Figure 5.4), we can see that debris is also accumulated at the periphery of the apex of the tip at a radius of  $1.1 \mu\text{m}$  which corresponds to a depth of  $575 \text{ nm}$  according to the tip geometry area function calibration. One could therefore conclude that material has been removed during the wear test without sticking on the portion of the counterpart in contact with the sample which remains free of debris during the wear test.

One can notice that using this methodology, no detailed information regarding the wear mechanisms could be extracted from the *post-mortem* results.

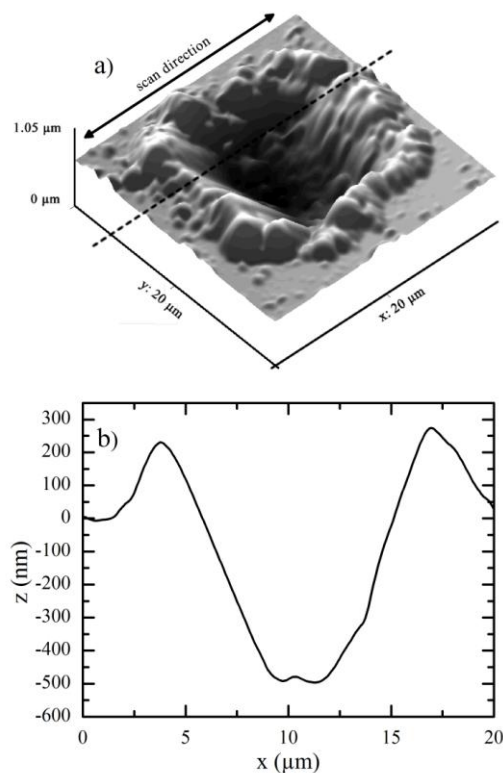


Figure 5.3: a) Post-mortem  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  3D scan of the  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  worn surface after 500 cycles, b) 2D topographical profile along the dashed line indicated on the 3D view.

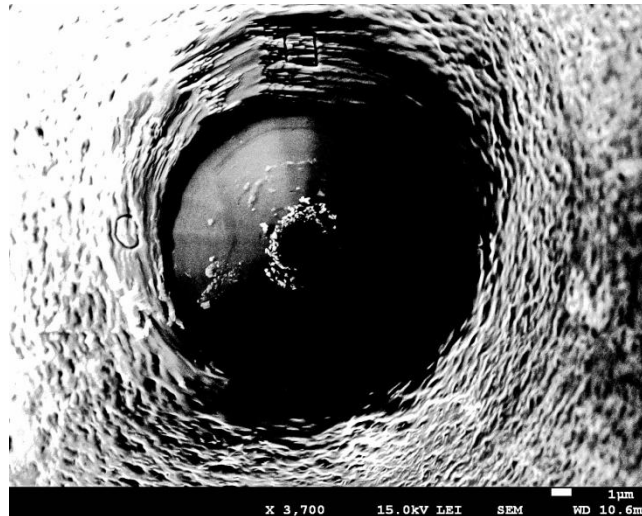


Figure 5.4: SEM image of the indenter tip after the nanowear test.

### 5.3.2 *In situ* analysis of 2D topographical images

As described previously, the 2D topographical images recorded during the wear test were assembled to build an *in situ* movie of the wear process (see attached file Video 5.1). Figure 5.5 presents pictures taken at specific cycle numbers that highlight the main steps of the wear process (N.B., the pictures are presented with variable color scales in order to keep details visible on each picture). In order to see the evolution of the worn depth and of the features appearing on the surface during testing, profiles were taken along the dashed line as illustrated in Figure 5.5, and are presented in Figure 5.6. From both Figure 5.5 and Figure 5.6 the wear evolution allows one to distinguish four steps in the wear process of the coated surface as described below:

During the first few cycles, from cycle 1 to 30, very little wear is observed. Although it was previously shown that the deformation regime was purely elastic, from Figure 5.5a to Figure 5.5d one can observe that during this first stage of wear elastoplastic deformation of asperities occurs [190]. This leads to the smoothening of the surface, bringing the two surfaces in conformal contact and generating few debris. This stage is commonly called the running-in period [212].

In the subsequent stage, from cycle 40 to 143, pits start to appear on the surface; as the cycle number increases they become more frequent, begin to coalesce, and finally cover the entire surface of the worn area (Figure 5.5g to Figure 5.5j). The first observed pit along the dashed line occurs after approximately 40 cycles; Figure 5.6 shows that this pit has a depth of around 12 nm and reaches 20 nm at cycle 70, which is much less than the coating thickness of 200 nm. We

believe that this second stage of the wear process occurs because of an abrasive wear material loss mechanism. Indeed, the abrasive wear of  $\text{SiO}_2$  surfaces is known to be initiated by the hydrolysis of the  $\text{SiO}_2$  groups leading to weaker  $\text{Si-OH}$  groups [224]. It is believed that the applied stress induces a reduction of the activation barrier for the hydrolysis reaction to occur [192] which is one of the mechanisms leading to internal stress relaxation in  $\text{SiO}_2$  porous layers [221]. For example, in the polishing process of glass, it is accepted that surfaces weakened by the hydrolysis of  $\text{SiO}_2$  groups into  $\text{Si-OH}$  groups are more easily abraded [206]. Furthermore, one can notice that throughout the test the pits seem to grow preferentially in the direction perpendicular to the scan direction.

Thereafter, a defect 93 nm deep can be seen to appear after 144 cycles (see Figure 5.5k (double circle) and Figure 5.6). This defect reaches 190 nm one cycle later and then enlarges from cycle 145 to 200 without a major change in depth. At cycle 170, another deep pit is formed (near dashed circle); it later increases to finally coalesce with the first one at cycle 200. It should be noted that the initial sizes of the two pits correspond approximately to the size of the area of contact between the tip and the sample calculated previously. The complete failure of the coating occurs during this third stage, and it seems to be linked to surface fatigue [225] in two initial zones leading to chipping by adhesive delamination of the coating as evidenced by the depth of volume removed which corresponds to the thickness of the film.

In the final (fourth) stage of the test, the worn depth continues to increase up to 270 nm at cycle 262 during which the whole surface is severely damaged and the substrate itself starts to be worn.



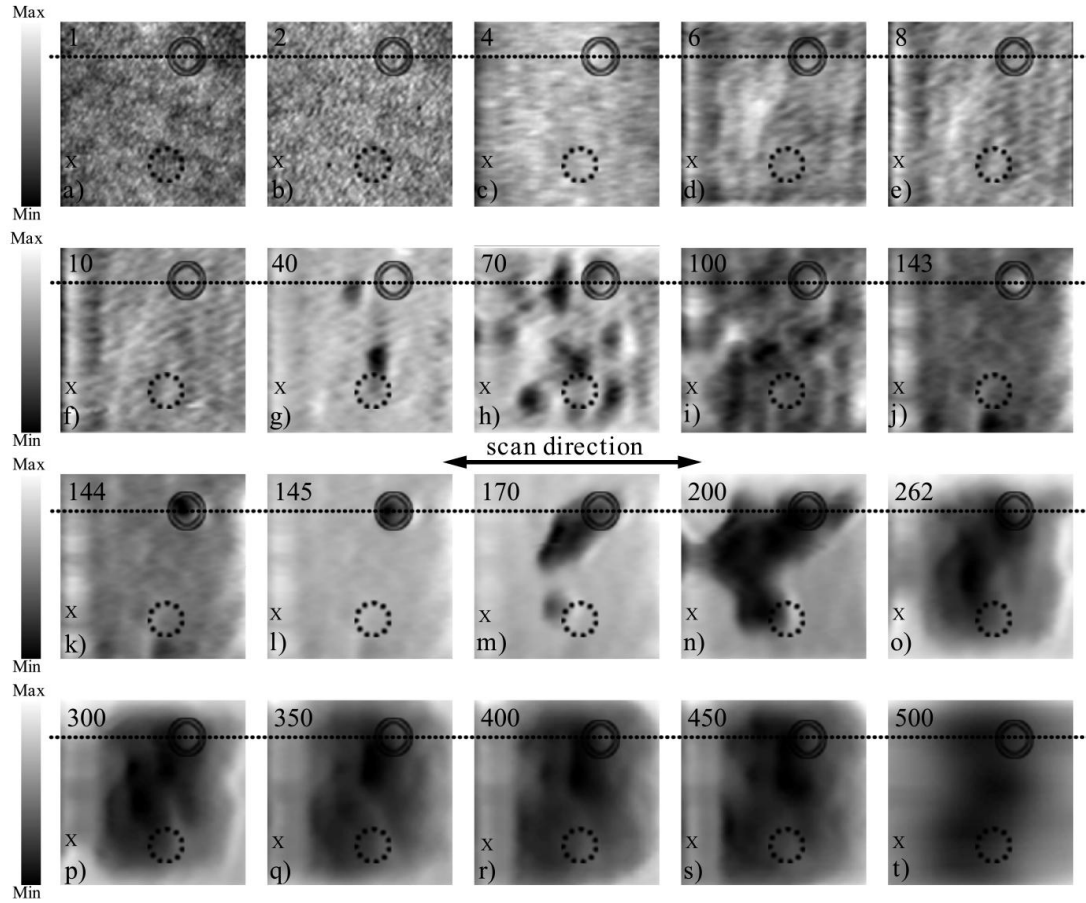


Figure 5.5: Evolution of the surface topography during the nanowear test after different numbers of cycles, with P1 the double circled pixel, P2 dashed circled pixel, and X the reference point.

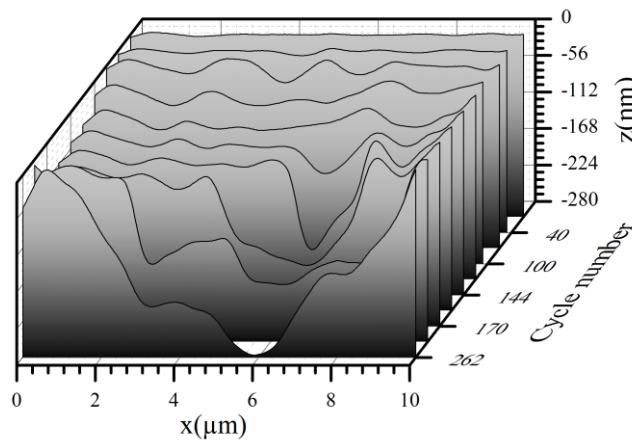


Figure 5.6: Evolution of the topography along the dashed line of Figure 5.5 during the nanowear test for the same number of cycles as in Figure 5.5f to Figure 5.5o.  $z$  indicates the depth from the surface, and  $x$  the width around the worn area.

### 5.3.3 Pixel by pixel *in situ* real time analysis of the worn depth

Recording images for each pass not only allows one to observe the evolution of the surface topography (Figure 5.5 and the attached movie), but it also gives pixel by pixel information on the evolution of both the tip displacement and the friction coefficient over the whole surface area at any cycle of the wear test. This is illustrated in Figure 5.7 where we present the evolution of the topography and the friction coefficient as a function of the cycle number for the selected pixels P1 and P2 and for the average of the whole worn area  $\langle A \rangle$ . This helps to distinguish several stages in the wear process and to calculate the wear rate in terms of nm/cycle which is represented by the slope of the topographic curve. Based on Figure 5.7, we can analyze in detail the material loss mechanisms of the film ( $\text{SiO}_2$  in the present case) during the nanowear test. Indeed, one can observe the same major stages as described previously but with stages 2 and 3 divided into two sub-steps each, leading to the following six distinct steps distinguished by the nanowear test:

I) The first stage is the running-in period characterized by a slight increase in the COF and no significant changes in the worn depth. As shown by the evolution of the topography at P1 (Figure 5.7a), no apparent wear occurs from cycle 0 to 50, which is reflected by a wear rate close to 0 nm/cycle, while the friction coefficient increases from 0.24 to 0.27. Similarly, when averaged over the whole worn area (Figure 5.7b), no wear is measured and a slight increase in the COF is visible for the same cycles. At P2 (Figure 5.7c) the COF also increases slightly, but the wear depth decreases a little between cycles 0 and 40.

Several phenomena could occur during this stage, most notably flattening of the asperities by plastic deformation leading to surface accommodation and an increase in the friction coefficient. Hydrolysis of the layer may have also occurred thus weakening the  $\text{SiO}_2$  network, but without being severe enough to lead to material removal.

II) Once the  $\text{SiO}_2$  network has been sufficiently weakened by the stress induced hydrolysis, wear of the  $\text{SiO}_2$  coating occurs as observed during this second stage (0.4 to 0.7 nm/cycle). It is characterized by a nearly linear evolution of the depth as a function of the number of cycles. Indeed, the wear rate at P1 is constant (0.7 nm/cycle) till a wear depth of around 50 nm (cycle 50 to 100), whereas the COF increases linearly up to a value of 0.39. Meanwhile, over the whole area, the wear rate is stable with a value of 0.5 nm/cycle from cycle 50 to 230, while the COF

remains constant at 0.23 till cycle 160; it then starts to increase again until the end of the second stage is reached. At P2, one can also observe a similar linear behavior for the wear rate (0.4 nm/cycle) from cycle 40 to cycle 150. However, it is accompanied by a less stable COF starting at 0.24, decreasing to 0.18, and increasing once again to 0.22.

III) After the preceding stage of constant wear, a regime starts where almost no wear is observed (0 nm/cycle) that is accompanied by a constant COF. This occurs at P1 between cycles 100 and 143 with a COF of 0.33. This phenomenon can be explained by the formation of hillocks resulting from a volume gain of the coating, such as the one that has previously been observed for bare silicon, quartz and glass substrates [226]. Following this reduction in the wear rate, there occurs, between cycles 144 and 145, a sudden and significant drop in the wear depth of around 150 nm and of the COF to 0.23. This brings the cumulative wear depth to 190 nm which corresponds approximately to the thickness of the deposited SiO<sub>2</sub> layer, leading us to conclude a delamination of the film has occurred locally. The same phenomena can be observed at P2 in Figure 5.7c, but from cycle 150 to 250. In this case, several fluctuations can be distinguished, but the main drop occurs at around cycle 240 where the wear depth goes from 70 nm to a cumulative depth of 180 nm, while the COF decreases to 0.2. As well, one can observe a reduction in the wear depth (or swelling) occurring before this drop, which is thought to be due to the lift-off of the layer related to the newly delaminated area appearing nearby as shown in Figure 5.5h.

In summary, this stage of the nanowear test is characterized by localized delamination of the coating preceded by an abrupt drop in both the wear depth and the COF. This may be explained by surface fatigue and hydrolysis of the interface. Moreover, the delamination of the coating may be explained by the development of tensile and shear stresses at the interface between the coatings and the substrate [227] that can be amplified by mismatched moduli between layers [228, 229]. Delamination always seems to be preceded by a change in the wear regime and accompanied by instabilities in the COF. Several mechanisms explain the instabilities such as debris accumulation at the edges of a deep pit, thin film lift-off, and tip convolution effects [230].

IV) After delamination, since no change in the wear depth is observed, another running-in period begins, but this time on the substrate itself. At P1, the wear rate remains zero up to cycle 215, while the COF stays constant at 0.23 until cycle 190 when it quickly jumps up to 0.46 a few cycles later. The same behavior is observed at P2, but it occurs between cycles 243 and 260.

During this fourth stage, as can be observed in Figure 5.5, there also occurs the growth and coalescence of the delaminated zones started at P1 (first critical failure), and then near P2 (Figure 5.5l to Figure 5.5o).

V) This stage is assumed to be governed by the abrasive wear mechanism of the hardcoat, characterized by a higher wear rate than the  $\text{SiO}_2$  coating (at P1:  $\text{SiO}_2 = 0.7 \text{ nm/cycle}$ , and hardcoat =  $2.2 \text{ nm/cycle}$ ) and a higher COF ( $\sim 0.45$ ). At P1, another linear regime can be seen from cycle 215 to 300, with a relatively constant wear rate of  $2.2 \text{ nm/cycle}$ , and leading to a final wear depth of  $450 \text{ nm}$ . During this stage, the COF remains stable at  $0.45$  from cycle 230 to 310. At P2, the wear depth decreases linearly as well, but at a lower rate ( $1 \text{ nm/cycle}$ ), and the COF is also constant ( $0.43$ ). It should be noted that although this stage starts later at P2 it ends roughly at the same cycle number as for P1 (approximately cycle 310). In fact, as shown in Figure 5.5k to Figure 5.5p, this cycle number corresponds to the propagation of the delaminated zone under the pixel of topographical reference (x). Averaged over the whole surface area (Figure 5.7b), the wear depth continues to decrease linearly with an average wear rate of those found at P1 and P2 ( $1.4 \text{ nm/cycle}$ ), while the COF continues to increase linearly.

VI) The final stage (up to cycle 500) appeared to be characterized by the accumulation of wear debris in the wear track leading to a constant but unstable COF and wear depth due to rolling and/or sticking of debris. Also, since the delamination propagates under the reference pixel during this stage, the evaluation of the wear depth from cycle 310 onwards is most probably not valid. However, this does not affect the measured values of the COF.

From all these observations, the entire wear process of the coated system can be resumed in six steps as summarized in Table 5.2 and illustrated in Figure 5.8 where a schematic representation of the evolution of the wear depth as a function of cycle number is presented.

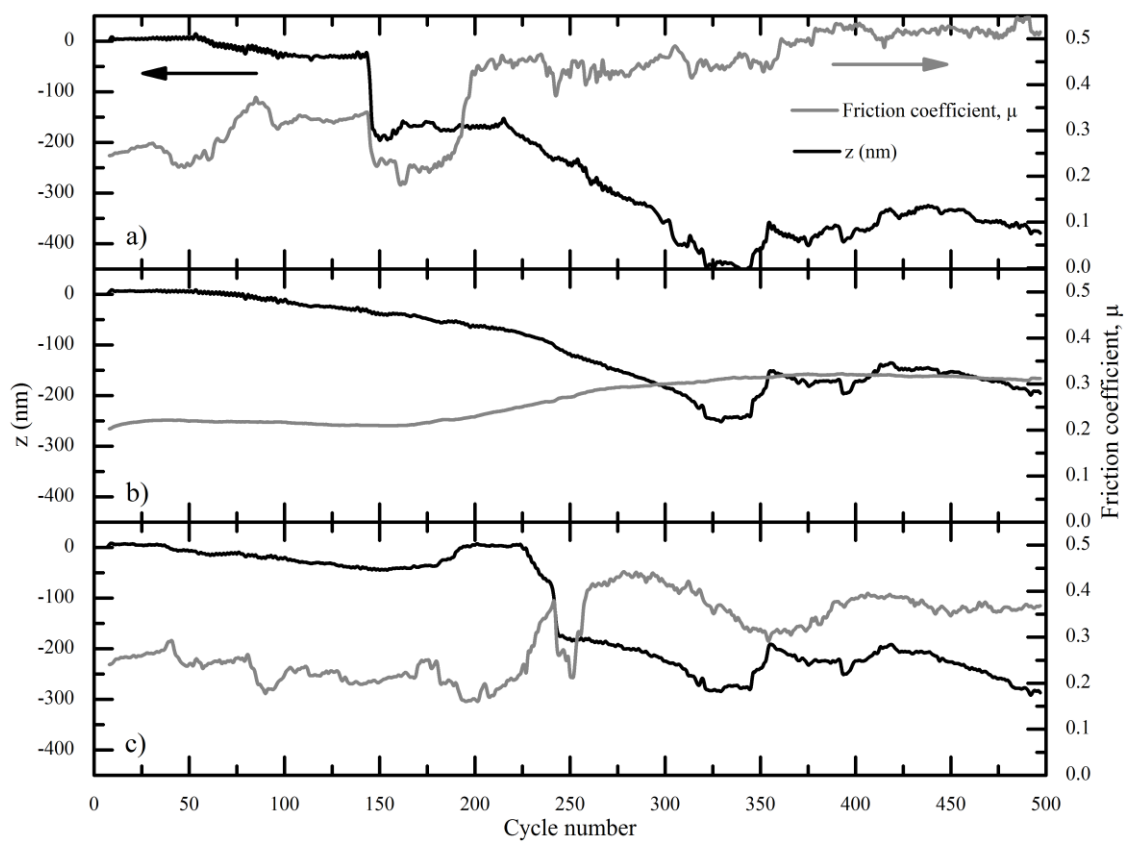


Figure 5.7: Evolution of the topography and the friction coefficient during the nanowear test as a function of cycle number for: a) P1, b) the average of the whole worn area  $\langle A \rangle$ , and c) P2.

Table 5.2: Main stages of the wear process of the 200nm SiO<sub>2</sub> thin film system determined using the *in situ* nanowear testing technique.

N°	Name	Material affected	Cycles			Wear rate (nm/cycle)			COF		
			P1	<A>	P2	P1	<A>	P2	P1	<A>	P2
I	Running-in	SiO <sub>2</sub>	0 to 50	0 to 50	0 to 40				0.25 ±0.02	0.22 ±0.01	0.26 ±0.01
II	Wear		50 to 100	50 to 230	40 to 150	0.7	0.5	0.4	0.31 ±0.04	0.21 ±0.01	0.23 ±0.02
(III)	Instability		100 to 143		150 to 239				0.33 ±0.01		0.22 ±0.05
III	Delamination		143 to 145		239 to 243						
IV	Running-in	Hardcoat	145 to 215		243 to 260				0.3 ±0.1		0.29 ±0.07
V	Wear		215 to 300	230 to 310	260 to 310	2.2	1.4	1.0	0.44 ±0.02	0.29 ±0.01	0.42 ±0.02
VI	<i>In track debris accumulation and z reference change</i>		300 to 500	310 to 500	310 to 500				0.50 ±0.03	0.32 ±0.01	0.36 ±0.03

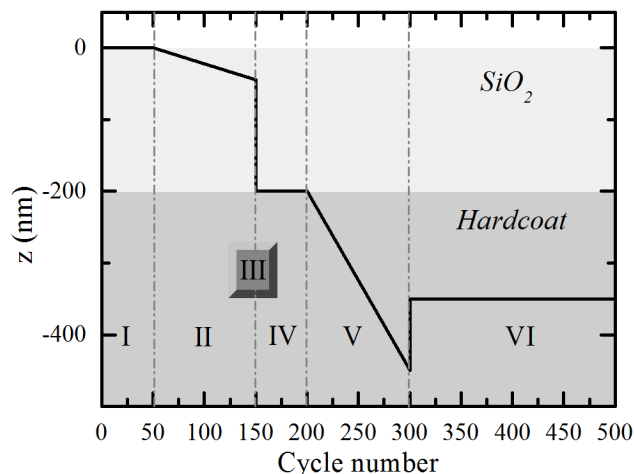


Figure 5.8: Diagram of the evolution of the wear depth as a function of the cycle number.

### 5.3.4 Post-mortem vs. *in situ* nanowear analysis

In general, conventional nanowear testing is time consuming and it generates, in the case of post-mortem methodologies, only limited data unlike the proposed *in situ* technique presented in this study in which much information on the degradation mechanisms can be obtained. More specifically, this *in situ* technique allows one to discriminate the wear mechanisms of stacked materials occurring during testing such as abrasion and delamination. It also provides, in a single test, a complete history of the wear test at any pixel of the tested area thereby reducing considerably the experimental time needed for complete sample wear characterization. Even if this new approach doesn't show the accumulation of debris at the edges of the tested zone it allows for a post-mortem analysis to be added afterwards. It should be noted that the choice of the topographical  $z$  reference is crucial for the analysis of the wear depth, but it does not affect the evolution of the topographic pictures in 2D or the monitoring of the COF. The proposed methodology may be suitable to investigate the wear behavior of various tribological systems as long as particular care is made regarding tip convolution effects and artifacts. In addition, the wear of the tip itself and the tip contamination (material transfer from the sample to the tip) may also affect the topographical images and their interpretation. The use of a blunt tip for nanowear testing may not allow to image small defects such as cracks that could occur due to the lack of the substrate load carrying capacity. Moreover, plastic deformation and homogeneous wear of the surface would affect the measured variation of the wear depth between cycles.

## 5.4 Conclusion

In this work we present a novel *in situ* real-time approach for nanowear assessment, demonstrated by its application for nanotribology testing of a model e-beam evaporated SiO<sub>2</sub> layer on plastic substrate. By simultaneous wearing and imaging of the worn surface, a stop motion movie could be built which allows for a quasi-instantaneous discrimination of different wear mechanisms of the surface. It was revealed that for a specific counterpart/layer/substrate system studied here, the wear process begins with a running-in period followed by localized abrasive wear. Additional cycles exhibit presence of surface fatigue to take place, leading to complete delamination of the coating. Subsequent cycles then lead to substrate abrasion, followed by wear debris accumulation in the wear track.

The proposed methodology allowed us to follow the evolution of defects on the surface cycle-by-cycle and to obtain instantaneous wear rates while keeping the contact between the counterpart and the sample. Therefore, this technique appears very suitable for the study of wear mechanisms of multiphase materials or nanolayered systems.

### Acknowledgements

This work has benefited from the financial support of "Le Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FRQNT)" and from the NSERC Multisectorial Industrial Research Chair in Coatings and Surface Engineering (MIC-CSE) programs.



## **CHAPITRE 6    ARTICLE 3 : HYBRID ORGANIC/INORGANIC NANOLAMINATE STRUCTURES WITH ENHANCED TRIBO- MECHANICAL PROPERTIES FOR OPTICAL APPLICATIONS**

**Thomas Poirié, Thomas Schmitt, Etienne Bousser, Richard Vernhes, Ludvik Martinu, Jolanta Ewa Klemberg-Sapieha**

Engineering Physics Department, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3A7

E-mail: jsapieha@polymtl.ca

This article has been submitted for publication in the journal Surface and Coatings Technology

### **Abstract**

Composite SiO<sub>2</sub>/SiOCH nanolaminates were deposited on plastic substrates using electron beam evaporation and ion beam assisted chemical vapor deposition processes, respectively. The hybrid mineral/organic SiOCH films were synthesized from an OMCTS precursor, leading to refractive index values similar to that of the pure SiO<sub>2</sub>. Optical and tribo-mechanical properties of the composite nanolaminates with constant total thickness were studied as a function of the number of SiO<sub>2</sub>/SiOCH bilayers within the stack. We found that by adjusting the periodicity, one can tailor the mechanical properties of the material, leading to improved scratch resistance witnessed by an increase of the critical load at delamination from 8 N to 11 N. Based on these findings, such nanolaminate material can easily replace monolithic SiO<sub>2</sub> layer in interference stacks to enhance the tribological behavior of optical filters.

**Keywords:** Optical coatings, nanolaminates, hybrid materials, tribology, mechanical properties.

## 6.1 Introduction

In the area of optics and optical devices, plastic substrates tend to progressively replace mineral glass due to their flexibility and light weight [14, 231], and they are also used in the roll-to-roll manufacturing of flexible devices such as organic light emitting diodes or packaging [232, 233]. This generally requires optical coatings with high transparency combined with high flexibility [234-236], as well as gas barrier crack propagation resistant characteristics in order to prevent device degradation due to oxygen or water absorption.

In other applications requiring optical thin films on plastics such as ophthalmic lenses or, more recently, touch screens or screen protection devices, coatings are composed of several layers to obtain complex interference effects such as anti-reflection. In most cases, stacks are formed by a succession of monolithic high and low index layers, and the film thickness and the optical properties (refractive index and absorption) remain the main properties to control. However, scratch- and wear resistance and adhesion of the films are also very important properties as lenses or screens are subject to numerous tribological solicitations [27]. Therefore, an increased attention is devoted to the mechanical and tribological behavior during the design of the stacks [21, 160].

In response, recent research has focused on the development of new low index organic materials to replace the most commonly used brittle inorganic  $\text{SiO}_2$ ; this includes  $\text{SiOCH}$  coatings, also known as organosilicate glass (OSG), or silicone [26, 237, 238].  $\text{SiOCH}$  coatings, commonly deposited via sol gel or plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) processes, have proven to provide good flexibility to replace  $\text{SiO}_2$ , and they are nowadays used as low-k layers in electronic chips [239], flexible gas barriers for food packaging [240], or electronic device encapsulation [53]. Recently, they have been introduced in Bragg mirrors or in antireflective filters on lenses and flexible solar cells [232, 241, 242].

It has been shown that nanolaminate composite coatings overcome many limitations imposed by bulk materials or monolithic films by combining different materials properties at a nanometer scale, leading to new systems with high interface to volume ratios and small grain sizes. A well-known example is the nacre-like structure, which is one of the most studied nature-inspired laminate systems, displaying outstanding mechanical performance [243, 244]. Nanolaminates are

implemented in numerous industrial sectors including cutting tools, aerospace and automotive, semiconductor and flexible optoelectronic devices, as well as packaging [17, 245-248], where they provide wear resistance, thermal barrier, high-k, or permeation barrier functionalities. Depending on the field of application, four main types of materials combinations of nanolaminates have been identified: metal-metal, metal-ceramic, ceramic-ceramic and organic-inorganic nano-architectures [17, 53, 249-251].

Here, we study optical and tribo-mechanical behavior of nanostructured organic-inorganic optical layers combining  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiOCH}$  materials with different periods of lamination. These materials were deposited on plastic substrates using electron beam evaporation and ion beam assisted chemical vapor deposition (IBACVD). The refractive index and the extinction coefficient of the coatings were studied by UV-visible ellipsometry and infrared ellipsometry. Particularly we investigate the tribo-mechanical behavior of the films through nanoindentation, *in situ* scratch and *in situ* nanowear tests.

## 6.2 Experimental methodology

### 6.2.1 Sample preparation

The nanolaminate systems were deposited in a box coater (BOXER PRO, Leybold Optics). The stack was composed of a succession of two different low index materials, namely  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiOCH}$  transparent films. The  $\text{SiO}_2$  layers were evaporated using an electron beam source (electron beam gun HPE 6 – High Performance Evaporator, Leybold Optics) as described in [252], while the hybrid  $\text{SiOCH}$  films were prepared by dissociating octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) precursor using a gridless End-Hall ion source (EH-1000, Kaufman & Robinson Inc.) [149], as showed in [241, 253].

During the evaporation of  $\text{SiO}_2$ , the e-beam current was regulated at approximately 50mA in order to obtain a constant deposition rate of  $2\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$  monitored by a Quartz Crystal Microbalance. The e-beam acceleration voltage was set at 8 kV and the pressure inside the chamber was  $7.5 \times 10^{-6}$  Torr.

During SiOCH deposition, the anode current was kept constant at 3 A by adjusting the anode voltage. The OMCTS precursor flow rate was set to 25 sccm and was mixed with oxygen and argon (10 sccm flow rates each), resulting in a total working pressure of 0.44 mTorr.

Six types of samples were prepared in this study. Monolithic single layers made of pure SiO<sub>2</sub> and SiOCH, each with a film thickness of 200 nm, were deposited as reference. These were compared to four nanolaminate structures made of SiO<sub>2</sub>/SiOCH sublayers as shown in Figure 6.1. The total thickness of the nanolaminate stack was kept constant at 200 nm for comparison purposes, while the number ( $b$ ) and thickness ( $t_b$ ) of the bilayers was varied ( $b=1, 2, 4$  and  $10$ , and  $t_b=200, 100, 50$ , and  $20$ ).

All samples were deposited on crystalline <100> silicon substrates for the evaluation of film thickness, optical properties and mechanical properties, while plastic substrates (CR-39) coated with a protective hardcoat (3.2  $\mu\text{m}$  in thickness) were used for scratch and nanowear testing.

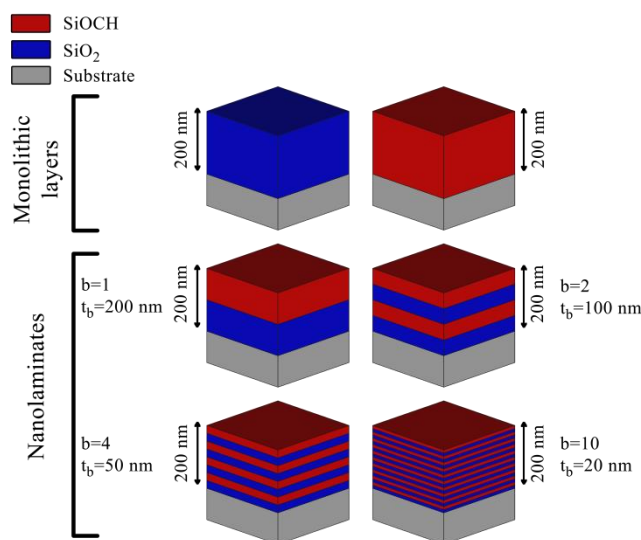


Figure 6.1: Schematic illustration of the different nanolaminate structures fabricated in this study.

$t_b$  represents the thickness of the SiO<sub>2</sub>/SiOCH bilayer.

## 6.2.2 Optical characterization

### 6.2.2.1 UV-visible ellipsometry

The optical properties of the coatings (refractive index  $n$  and extinction coefficient  $k$ ) and film thicknesses ( $t$ ) were determined by Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (RC2, J.A. Woollam Company, Inc.). Dispersion curves of the monolithic SiO<sub>2</sub> and SiOCH films were modeled using the General Oscillator interface in the CompleteEASE software (J.A. Woollam Company, Inc.). The model consisted of two poles (Lorentz oscillators with zero broadening) centered in the UV and IR ranges, respectively, out of the instrument measurement range. These poles modeled the curvature of  $n$  resulting from electronic transitions near the band gap of SiO<sub>2</sub> (UV range) and phonon absorption close to the 10 micron range (IR range). In addition, a global offset parameter was included in the modeling of  $n$ .  $k$  values were fixed to zero in the case of pure SiO<sub>2</sub> films. A Gaussian oscillator centered in the far UV range was used to model slight absorption in the SiOCH layers.

In the case of the nanolaminate structures, two different models were employed. The first was based on the Effective Medium Approximation (EMA) [254] where the nanolaminate stack was considered to be a single effective layer composed of a mixture of SiO<sub>2</sub> and SiOCH. This model yielded the total film thickness, effective  $n$  and  $k$  values, as well as the volume fraction of the two materials. The second model (LAM) consisted of a laminate structure (1, 2, 4 or 10 bilayers), where the optical properties of each sublayer were set to those of monolithic SiO<sub>2</sub> or SiOCH films, as discussed in the previous paragraph. The thicknesses of the sublayers having the same composition were coupled together, resulting in only two fitted parameters. The total film thickness as well as a second estimation of the SiO<sub>2</sub>/SiOCH volume fraction and of the effective refractive index were obtained from this model. The volume fraction was directly calculated from the individual film thicknesses, and the effective refractive index was evaluated using a linear combination of the refractive index of SiO<sub>2</sub> and SiOCH materials weighted by their volume fraction.

### 6.2.2.2 Infrared ellipsometry

Chemical composition of the coatings was evaluated by Infrared Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (IR-VASE, J.A. Woollam Co.). IR spectra were acquired over the 500 to 4000 cm<sup>-1</sup>

wavenumber range at two angles of incidence ( $50^\circ$  and  $60^\circ$ ) using a spectral resolution of  $16 \text{ cm}^{-1}$ . The real and imaginary parts of the dielectric constant ( $\epsilon_{\text{diel}} = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ ) were extracted from the ellipsometric spectra using the WVASE32 (J.A. Woollam Co.) software and the general oscillator model.  $\epsilon_1$  was simply modeled by an offset parameter, while  $\epsilon_2$  was represented by a series of Gaussian oscillators. In the case of nanolaminate structures, the LAM model described in the previous section was employed, i.e., thicknesses of each sublayer of the same material were coupled together in order to reduce the number of parameters.

The water content in the films is an important indicator with respect to film aging behavior and wear resistance [221]. Since we found in a previous study that SiOCH is not very sensitive to environmental variations (mainly humidity change) [253],  $\epsilon_2$  of the hybrid sublayers was kept fixed to that of the monolithic SiOCH coating. On the contrary, since it is well known that water uptake of inorganic  $\text{SiO}_2$  exposed to air can be significant [100],  $\epsilon_2$  spectra of the inorganic sublayers were fitted. This procedure allowed us to determine the impact of incorporating hybrid sublayers on the stability of their inorganic counterparts. The water content of inorganic sublayers was estimated by calculating the O-H absorption band area in the  $\epsilon_2$  spectra from  $3000 \text{ cm}^{-1}$  to  $3500 \text{ cm}^{-1}$ .

## 6.2.3 Tribo-mechanical characterization

### 6.2.3.1 Nanoindentation

The reduced Young's modulus ( $E_r$ ), the elastic recovery ( $R$ ) and the hardness ( $H$ ) of the films were measured by nanoindentation using a TI 950 Triboindenter (Hysitron, Inc.) equipped with a Berkovich diamond tip. Prior to the measurement, the machine compliance was calibrated following the ISO 14577-2 standard [170], and the area function of the tip was determined using a fused quartz standard on which four matrices of 25 indentations each were performed while varying maximum loads ranging from  $100 \text{ }\mu\text{N}$  to  $1000 \text{ }\mu\text{N}$ . In addition, another matrix of 100 indentations was carried out using loads between  $100 \text{ }\mu\text{N}$  and  $9300 \text{ }\mu\text{N}$  (the maximum load of the apparatus). This methodology allows one to obtain more information for very shallow indentations for which the error in the determination of the shape of the indenter can affect the measurement of very thin layers.

After calibration, two matrices of 25 indentations were performed on each sample using maximum applied loads ranging from 100  $\mu\text{N}$  to 9300  $\mu\text{N}$ . The trapezoidal loading function employed comprises three steps: a loading step (5 s), a holding period at maximum load (2 s), and an unloading segment (5 s). The Oliver and Pharr method [67] was used to evaluate the stiffness of the contact by fitting a power law function to the unloading curve and extracting the slope of the fit at the beginning of the unloading phase.  $E_r$  and  $H$  values of each indentation were calculated using the contact depth and the corresponding projected contact area resulting from the previously calibrated area function. Finally, the ISO 14577-4 standard [88] was applied to extract the mechanical properties of the coatings.

$R$  was calculated from the ratio of the reversible work of indentation during the unloading part of the load-displacement curve (elastic regime -  $W_e$ ) over the total work of indentation ( $W_t$ ) (equation 6.1). In this study,  $R$  was determined using indentations performed at a constant load (1000  $\mu\text{N}$ ) for all samples in order to obtain a contact depth greater than the rounded part of the tip while having small enough penetration depths so as to minimize the substrate effect:

$$R = \frac{W_e}{W_{total}} [\%] \quad (6.1)$$

### 6.2.3.2 *In situ* scratch testing

The scratch tests were performed using a modified micro-scratch tester (MST, CSEM) equipped with a Rockwell C diamond tip with a 200  $\mu\text{m}$  radius of curvature. The *in situ* scratch test setup was developed in order to allow for a dynamic real time view of the contact during the experiment, as presented in [255]. During the test, the normal load was continuously increased from 0.03 N to 30.00 N along a 10 mm track length, and the tip sliding speed was 10 mm/min, resulting in a loading rate of 0.5 N/s. Two critical loads were defined, namely,  $Lc1$  and  $Lc2$ , corresponding to the tensile cracking of the coating at the back of the tip, and to the onset of delamination of the coating, respectively. Ten scratches were performed on each sample in order to improve measurement accuracy and to determine standard deviations.

### 6.2.3.3 Nanowear

The nanowear tests were performed using the same nanoindentation system in the scanning probe microscopy mode. The system was equipped with a closed loop scanner to enhance the stability of the in-plane scanning motion and with a 2D transducer in order to control the normal load while monitoring the vertical displacement and the tangential force. Nanowear tests were conducted with a conical diamond tip of 90° opening angle and with a spherical cap of 1400 nm radius. Tests were performed in a controlled environment at room temperature and at 22 % of relative humidity.

The nanowear methodology consisted in scanning a 10 x 10  $\mu\text{m}^2$  surface at a normal load of 500  $\mu\text{N}$  and at a linear speed of 40  $\mu\text{m/s}$  over 500 cycles. The friction force images and the topographical images provided by the equipment were captured every cycle in order to estimate the change in the topography and in the friction force along the whole test and to obtain an average value of the friction coefficient over the instantaneously scanned line. The value of the coefficient of friction was then noted every 10 cycles in order to capture its exact evolution. After the wear test, a larger scan of 20 x 20  $\mu\text{m}$  was performed using a 2  $\mu\text{N}$  normal load at a scanning speed of 5  $\mu\text{m/s}$  in order to obtain the final wear depth.

## 6.3 Results and discussion

### 6.3.1 Optical properties

#### 6.3.1.1 Ultraviolet-visible ellipsometry

Figure 6.2 shows the evolution of  $n$  and  $k$  over the UV-VIS wavelength range obtained for monolithic  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiOCH}$  films as well as for  $\text{SiO}_2/\text{SiOCH}$  nanolaminates, using EMA model. As expected, the dispersion curves of the nanolaminate films are within those of pure  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiOCH}$ , and only minimal variations are observed for various bilayer thicknesses ( $t_b$ ), which indicates a nearly constant volume fraction for each material. At 550 nm, the refractive index of the monolithic  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiOCH}$  films are 1.47 and 1.53, respectively, and the average refractive index of the nanolaminate coatings is 1.50. Note that in the context of optical design for interference filter applications, all these films can be used as low index materials and the observed refractive index difference will not significantly impact the performance of the device.



The rise of  $k$  in the blue range for hybrid SiOCH coatings shown in Figure 6.2b may be a concern for very thick interference filters (several microns) if good transparency is required. In this respect, nanolaminates offer better transparency and therefore superior performance compared to SiOCH.

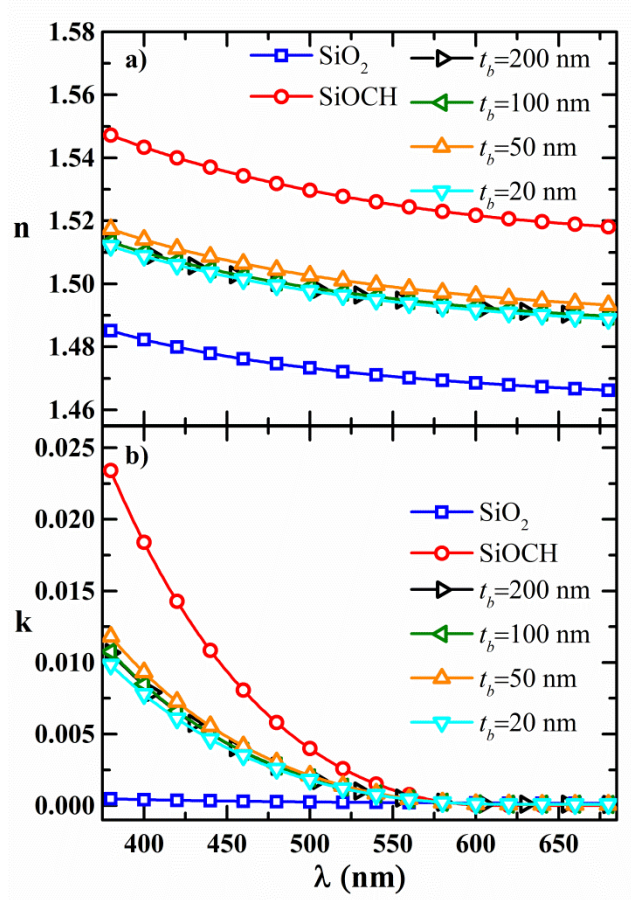


Figure 6.2: Evolution of the refractive index and the extinction coefficient as a function of wavelength in the visible range for monolithic and nanolaminate films.

Figure 6.3 compares the fit quality and total film thickness obtained from the two different optical models: EMA and LAM. In Figure 6.3b, one can see the evolution of the mean square error (MSE) of the fit as a function of  $t_b$ . MSE values increase with  $t_b$  in the case of the EMA model, while the opposite trend is observed for the LAM model. Our interpretation is that nanolaminates made of many thin sublayers with  $t_b$  values much thinner than the wavelength of light are well represented by an effective medium, hence the lower MSE values obtained with the EMA model. The LAM model fits such structures quite poorly, possibly due to small thickness

variations from one sublayer to another, which are not taken into account in the model. It is also probable that some intermixing of the two materials occurs at the interface of each sublayer, especially when the ion source is used, while the LAM model considers only abrupt interfaces. For nanolaminates with fewer sublayers and larger  $t_b$  values, the EMA model is less appropriate because  $t_b$  is of the same order of magnitude as the wavelength of light, and the LAM model with discrete layers becomes more realistic.

In Figure 6.3b, the total film thickness values of the nanolaminate structures obtained from both the EMA and LAM models are presented. Despite the variations of MSE discussed above, there is excellent agreement between the thickness values determined from the two models, independent of the number of sublayers or  $t_b$  values. In addition, the effective refractive indices evaluated from the EMA and LAM models are also very similar, with  $n$  values at 550 nm estimated at 1.50. From these observations, we conclude that both models provide accurate results in terms of film thickness and optical properties of the nanolaminate films.

Table 6.1 presents a summary of the results obtained from the EMA and LMA models including the volume fraction of the two inorganic/organic materials. These values are in good agreement with one another within a few percents.

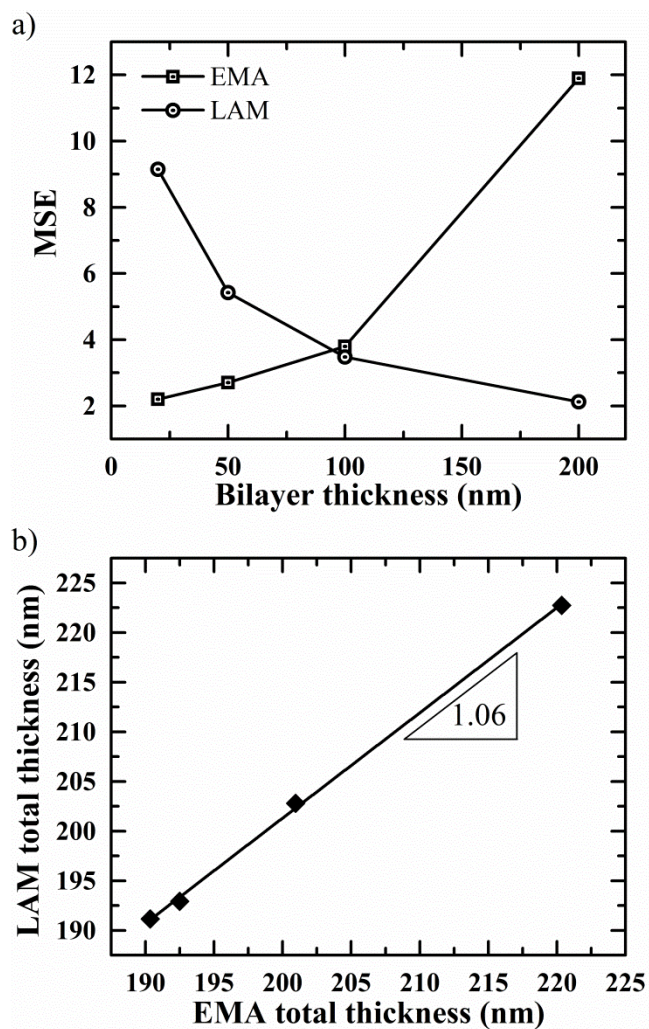


Figure 6.3: Comparison of the fit error and the total film thickness obtained from EMA and LAM optical models: a) Mean square error as a function of bilayer thickness; b) Total film thickness of the four nanolaminate samples.

Table 6.1: Results of UV-VIS ellipsometric measurements (Note that the thickness values are rounded to nanometer precision)

		Target	LAM model		EMA model			
		th(nm)	t(nm)	%SiO <sub>2</sub>	t(nm)	%SiO <sub>2</sub>	n(550 nm)	k(550 nm)
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	200	200	100%	200	100%	1.47	2E-4
	SiOCH	0	0					
	Total	200	200					
SiOCH	SiO <sub>2</sub>	0	0	0%	225	0%	1.53	11E-4
	SiOCH	200	226					
	Total	200	226					
$t_b=200$ (nm)	SiO <sub>2</sub>	100	99	51%	193	61%	1.50	6E-4
	SiOCH	100	94					
	Total	200	193					
$t_b=100$ (nm)	SiO <sub>2</sub>	50	55	57%	190	57%	1.50	6E-4
	SiOCH	50	41					
	Total	200	191					
$t_b=50$ (nm)	SiO <sub>2</sub>	25	28	55%	201	49%	1.50	7E-4
	SiOCH	25	23					
	Total	200	203					
$t_b=20$ (nm)	SiO <sub>2</sub>	10	13	60%	220	56%	1.49	6E-4
	SiOCH	10	9					
	Total	200	223					

### 6.3.1.2 Infrared ellipsometry

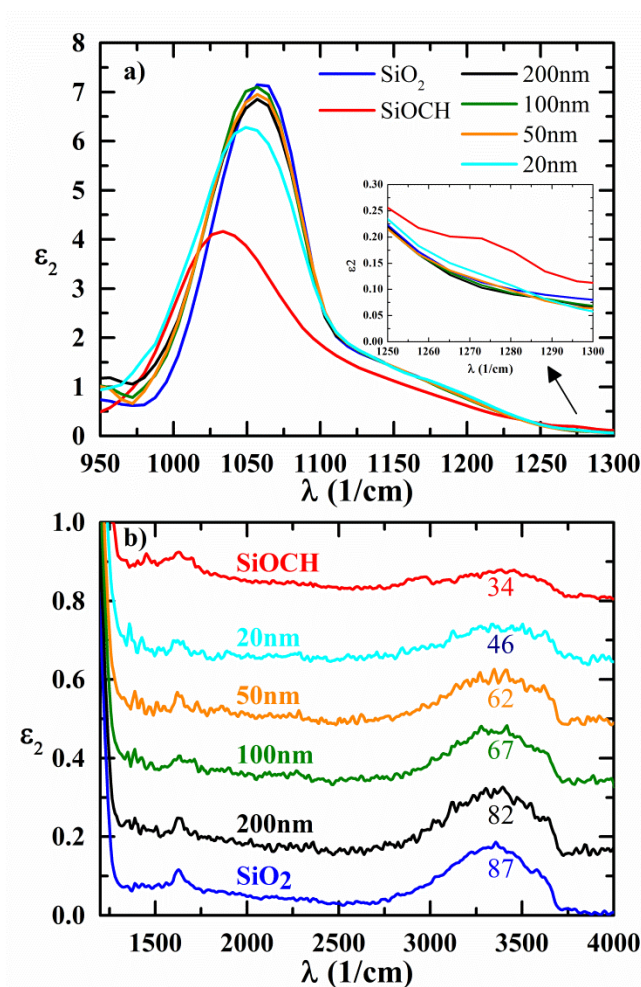


Figure 6.4: Imaginary part of the dielectric function obtained by IR-VASE for monolithic SiO<sub>2</sub> and SiOCH coatings and for SiO<sub>2</sub>/SiOCH nanolaminate structures with different  $t_b$  values. In the case of the nanolaminates, only  $\epsilon_2$  spectra of the inorganic sublayers are displayed, while  $\epsilon_2$  of the hybrid sublayers was kept constant. Spectra in b) are shifted for clarity.

IR ellipsometric measurements were performed in order to assess the chemical structure of the films as well as their stability and water uptake after exposure to ambient air. Figure 6.4 presents the  $\epsilon_2$  spectra obtained from the IR-VASE measurements for both monolithic SiO<sub>2</sub> and SiOCH coatings, as well as for the nanolaminated systems. Note that only the  $\epsilon_2$  spectra of the inorganic sublayers are shown in the case of the nanolaminate coatings, since we found that the organic sublayers are much less prone to environmental changes compared to SiO<sub>2</sub> [253]. Figure 6.4a depicts the evolution of the Si-O asymmetric stretching absorption band. For the monolithic SiO<sub>2</sub>

film, the absorption band is centered at  $1060\text{ cm}^{-1}$ , which is typical for this material [238]. In comparison, the Si-O band of the monolithic SiOCH film is shifted to  $1040\text{ cm}^{-1}$  and its amplitude is much lower, due to the different chemical microstructure and the lower concentration of inorganic bonds [238]. In the case of nanolaminate structures, we observe that as  $t_b$  decreases, the amplitude and position of the band evolve from pure SiO<sub>2</sub> to those of a more SiOCH-like material. In the  $1200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  range, absorption bands located at  $1630$  and  $3400\text{ cm}^{-1}$  are visible and attributed to water adsorbed in the material after exposure to air. These features are prominent for monolithic SiO<sub>2</sub> and decrease continuously for nanolaminates as  $t_b$  is decreased, down to the minimal absorption bands observed for monolithic SiOCH. The calculated areas of the absorption band at  $3400\text{ cm}^{-1}$  are 87, 82, 67, 62, 46, 34 a.u. for the pure SiO<sub>2</sub> coating for the nanolaminates with  $t_b = 200, 100, 50, 20\text{ nm}$  and the pure SiOCH film, respectively. Carbon-related absorption bands are not clearly visible on these spectra, in part due to low signal to noise ratio, and only one Si-CH<sub>x</sub> peak can be identified at  $1275\text{ cm}^{-1}$  in the case of the monolithic SiOCH coating (see inset in Figure 6.4a).

All these observations seem to indicate that as  $t_b$  is decreased, the inorganic sublayers become increasingly affected by their organic counterparts and share similar characteristics in terms of the chemical microstructure and water uptake. Our interpretation of this phenomenon relies on the idea that intermixing may occur at the interface of each sublayer. This would particularly be the case when a SiOCH sublayer is grown on top of a SiO<sub>2</sub> sublayer using relatively high ion current and voltage (3A and 80V, respectively), leading to diffusion and implantation of organic species underneath the SiO<sub>2</sub> surface. This interpretation is also in line with the MSE variation shown in Figure 6.3a and discussed in the previous section, where it was found that the LAM model with fixed optical properties for each sublayer does not adequately represent nanolaminates with low  $t_b$  values. In terms of overall performance of the nanolaminate coatings, this behavior is desirable since the decrease of water uptake generally leads to more stable optical properties and better mechanical performance.

## 6.3.2 Tribo-mechanical properties

### 6.3.2.1 Nanoindentation

Figure 6.5 presents the evolution of measured values of  $E_r$  and  $H$  as a function of the number of bilayers in the coating. One can note that  $E_r$  and  $H$  decrease linearly with the number of bilayers, and that their maximum values are obtained for a film having one bilayer while the minimum is obtained for a structure having the most bilayers (ten). The  $E_r$  maximum value (30 GPa) is close to the average modulus value of a 50-50 % mixture of  $\text{SiO}_2$  (37 GPa) and  $\text{SiOCH}$  (26 GPa), while the minimum value (26 GPa) corresponds to the modulus of the top layer, i.e.,  $\text{SiOCH}$ . On the contrary, the hardness reaches its maximum value (approximately 4.2 GPa) for the structure composed of one bilayer which corresponds to the hardness of the  $\text{SiOCH}$  top layer. It then decreases to a value close to the average between  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiOCH}$  (3.9 GPa) as the number of bilayers in the superlattice increases.

These observations are attributed to the volume probed during nanoindentation. Indeed, the plastically deformed volume is small enough to be confined in the first 100 nm of coating. Subsequently, for structured coatings with thick layers ( $\geq 100$  nm), the plastic volume is confined in the first layer and the resulting hardness corresponds to the hardness of the top layer, while for coatings with thinner layers the hardness is close to the average value for  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiOCH}$  because the plastically deformed volume contains several layers.

In contrast to the above observations, indentation stiffness remains sensitive to the whole stack since the elastic volume is much larger than the plastic one, and it involves the whole coating. As a result, all layers may influence the modulus and they act as a succession of springs in series resulting in the following effective modulus ( $E_{eff}$ ):

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{0.5}{E_{\text{SiO}_2}} + \frac{0.5}{E_{\text{SiOCH}}} \quad (6.2)$$

Using equation 6.2,  $E_{eff}$  of the coating is found to be 30.5 GPa. This value is in good agreement with the experimental data found for the coating having two and four sub-layers. Nevertheless, it does not explain the decrease in the modulus for the two other structures. This behavior might be linked to the modification of the  $\text{SiO}_2$  fraction of the coating during deposition of  $\text{SiOCH}$  by ion

bombardment. Therefore, the proportion of unaffected  $\text{SiO}_2$  decreases as the bilayer thickness  $t_b$  decreases resulting in a more elastic structure.

Another important parameter describing the mechanical behavior of a coated system is the elastic recovery which corresponds to the portion of the total work of indentation which is returned upon elastically unloading the tested surface. The higher the elastic recovery, the less permanent deformation remains after the test. Figure 6.6 shows a strong linear dependence between  $R$  and the  $H/E$  ratio as mentioned in the literature [256, 257]. Moreover,  $R$  and  $H/E$  (elastic strain to failure) appear to depend on the bilayer thickness, and the values range from that of a 50%( $\text{SiO}_2$ ) to 50%( $\text{SiOCH}$ ) mixture to that of the  $\text{SiOCH}$  standalone film. Thus, decreasing the thickness of the bilayer allows one to enhance  $R$  and  $H/E$ , which has been shown to improve the tribo-mechanical performance of coated systems [258].

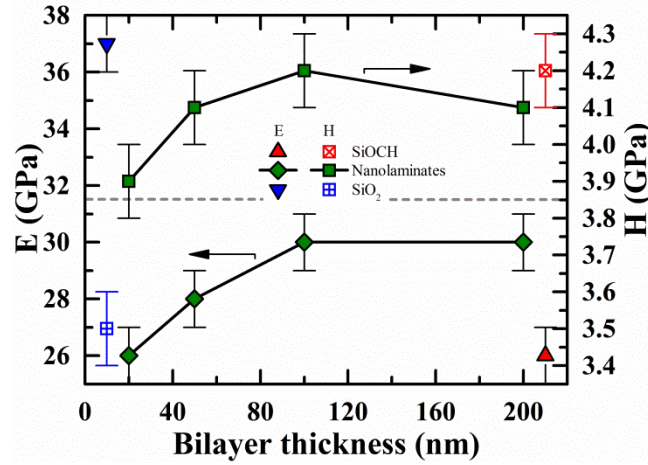


Figure 6.5: Evolution of the Young's modulus and of the hardness as a function of the bilayers thickness in the coating.



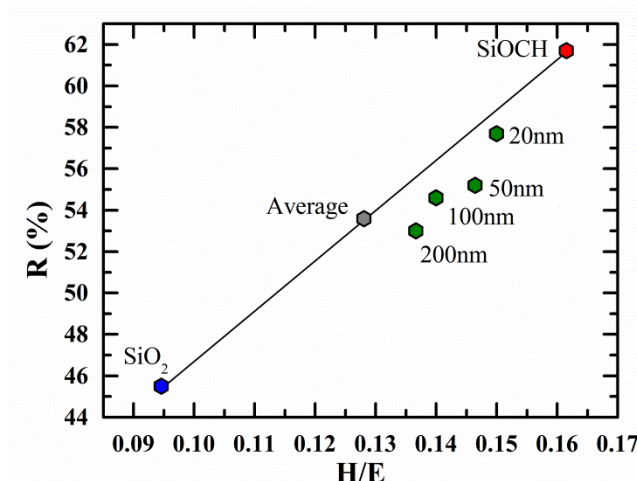


Figure 6.6: Evolution of the elastic recovery as a function of the H/E ratio for the base materials and for the laminate coatings. The grey point represents the calculated average of a 50%/50% mix of the two base materials.

### 6.3.2.2 *In situ* scratch testing

The use of the *in situ* scratch test developed in [255], allows one to follow the complete scratch process in real-time. In the case of all the coatings studied in the present work, the sequence of observed failure mechanisms is the same and, thus, does not depend on the period of the coatings. In order to illustrate the main steps of the scratch sequence, the complete scratch test for the coating with the bilayer thickness of 50 nm (4 bilayers) is presented in Figure 6.7, and the video of the scratch process is available in the attached file (Video 6.1). Figure 6.7a presents a *post mortem* panoramic image of the whole resulting scratch track. One can observe on Figure 6.7b to Figure 6.7d zoom in view of the main region of interest of the panoramic view track and their corresponding *in situ* images on Figure 6.7e to Figure 6.7f. The first failure or crack to occur is related to the tensile stress induced by the tip and can be observed at the back of the contact at the very beginning of the test [255]. The critical load corresponding to the first appearance of this failure is referred to as Lc1 (Figure 6.7b and Figure 6.7e). As the load continues to increase, a pile up is generated at the front of the tip which leads to the characteristic arc-shape cracking of the coating, in a bending mode, in front of the tip but outside of the contact. The delamination of the film starts at the apex of the pile-up and is defined as critical load Lc2 (Figure 6.7c and Figure 6.7f). Additionally, it can be observed that the delaminated part of the coating becomes radially

segmented (Figure 6.7d and Figure 6.7g), and the coating can either be trapped inside the contact or be pushed over the upper part of the tip.

Based on these observations, the Lc1 and Lc2 values, and the number of radial segments in the delaminated part in front of the coating are plotted as a function of the bilayer thickness  $t_b$  (Figure 6.8). One can see that Lc1 does not depend on  $t_b$  and that, indeed, all the values are close to 0.5 N which is the value obtained for the SiO<sub>2</sub> alone. Consequently, SiOCH having an Lc1 value around 0.8 N, we conclude that the Lc1 failure is led by the weakest material in the structure.

Unlike Lc1, Lc2 appears to be much more sensitive to  $t_b$  as shown in Figure 6.8b. This confirms that the multilayer structure enhances the resistance of the coating to delamination. Specifically, the lowest Lc2 value occurs for  $t_b=200$  nm which has the same critical load as the SiOCH film (8 N), while the highest Lc2 value is obtained for  $t_b=20$  nm with a critical load around 11 N. Hence nanolaminates coatings are more resistant to delamination than the better of the two monolithic coatings. The large scatter in the Lc2 results can be attributed to defects in the coating promoting its failure [255]. Indeed we have previously shown in [255] that this failure occurs in front of the tip far from the contact around a defect causing stress concentration leading to the cohesive fracture of the film. This fracture then propagates at the interface between the coating and the substrate resulting in the delamination of the film.

As described in [255], the delaminated part of the coating in front of the contact is segmented. It has been found that this segmentation is a tensile mode of failure for which a greater number of observed segments indicates a lower resistance to tensile fracture of the coating. Therefore, in the present study one can conclude that the laminate structure improves the coating resistance to this kind of failure since it can be observed that for shorter periods, a smaller number of segments is present (Figure 6.8c). Indeed, all structures, except the one with  $t_b=200$  nm, exhibit fewer segments than the SiO<sub>2</sub> and SiOCH monolithic layers showing that structuring helps to obtain tougher layers by improving the flexibility of the stack. It has been proposed that this flexibility could be linked with the thickness of each individual layer,  $h_{ind}$ , through the evolution of the second moment of area which would be a function of  $h_{ind}^{-3}$  [250]. However, in our study no direct correlation of this effect could be observed.

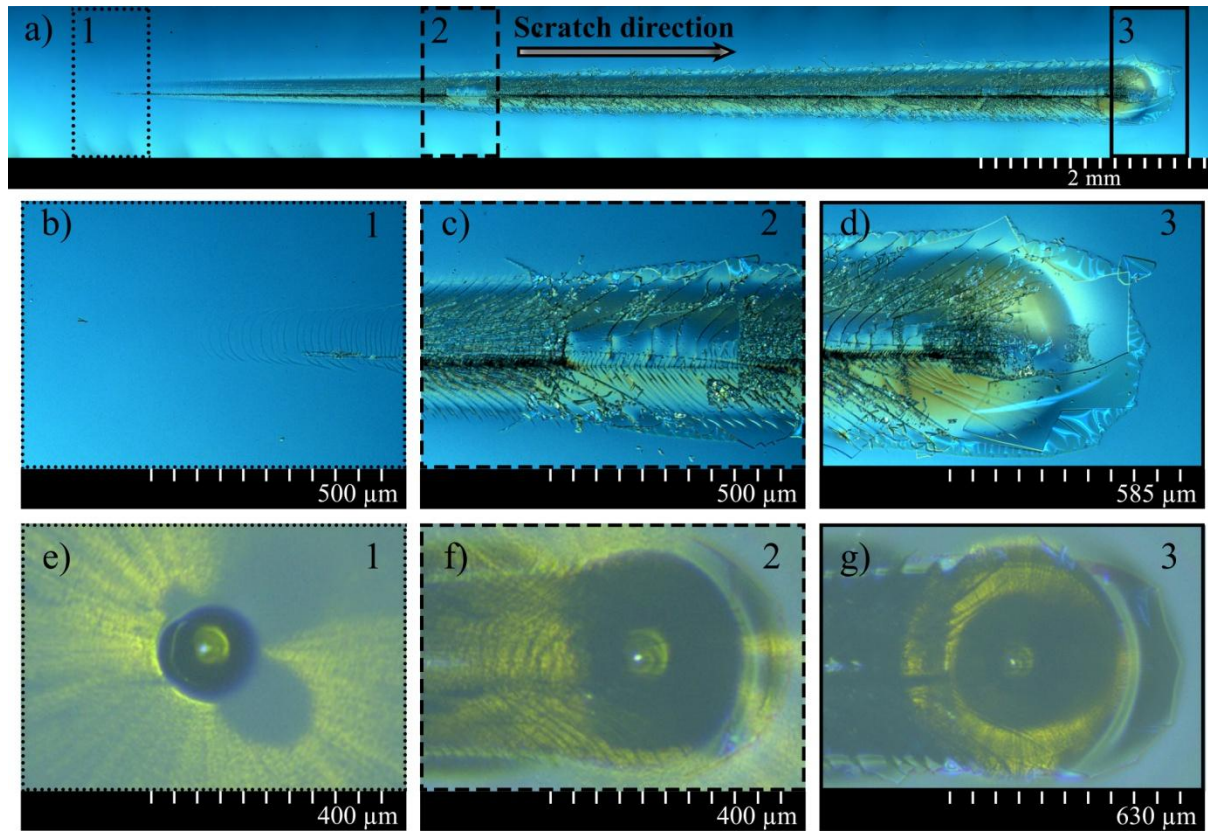


Figure 6.7: Scratch test sequence of the 4 bilayer structure: a) Post mortem scratch panorama sequence; b), c), and d) represent a zoomed in view of the different failure modes (Lc1, Lc2 and segmentation, respectively), while e), f) and g) are the in situ pictures of the same failure modes.

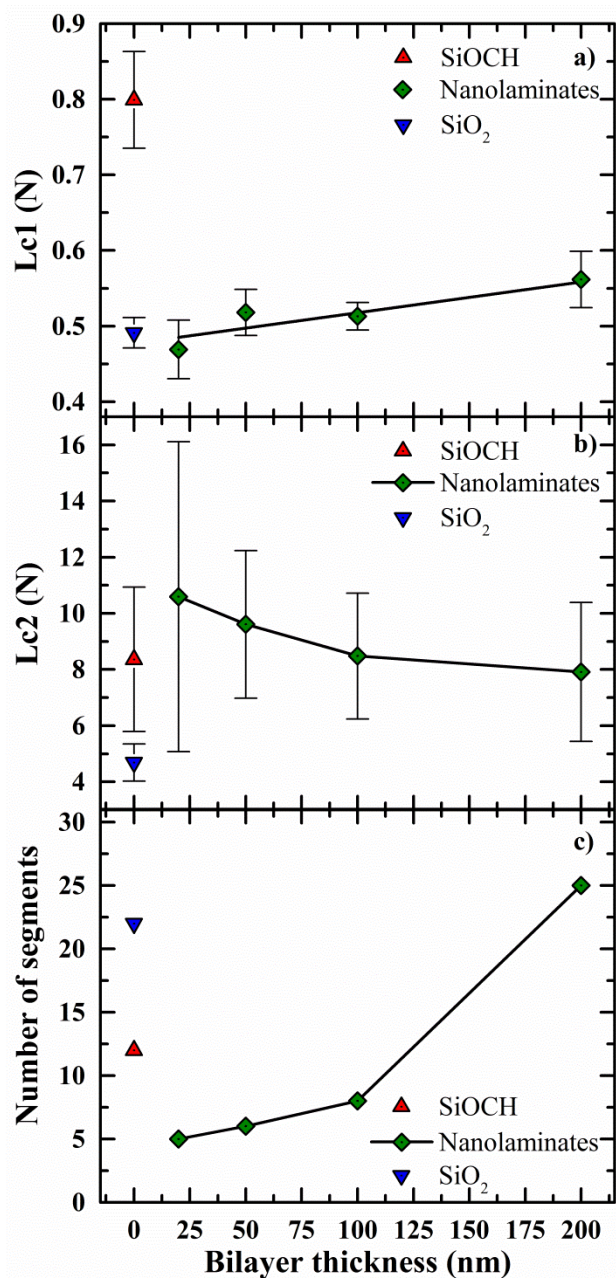


Figure 6.8: Scratch test characteristics as a function of the bilayer thickness expressed in terms of a) Lc1, b) Lc2, and c) number of segments.

### 6.3.2.3 Nanowear

Figure 6.9 shows the COF (Figure 6.9a), the topography of the worn area (Figure 6.9b) and the final wear depth (Figure 6.9c) of the nanowear tests for three representative coating systems: SiO<sub>2</sub>, SiOCH, and the nanolaminate film with  $t_b=20$  nm. The wear process for SiO<sub>2</sub> is well

described in [252] starting with pitting and followed by delamination. From Figure 6.9a, one can see that the  $\text{SiO}_2$  COF starts at 0.32 until cycle 115. At this point, a sharp increase in the COF up to 0.6 is observed. This jump in the COF is related to the appearance of a large defect in the worn area due to the removal of the entire coating (see Video 6.2). Figure 6.9b allows one to visualize the effect of the wear accompanied by debris accumulation at the edges of the tested area. In the case of the  $\text{SiO}_2$  coating, a large amount of debris surrounding the worn square area can be observed. The final worn depth is 250 nm (Figure 6.9c) which is greater than the coating thickness. For the structured coating with  $t_b=20$  nm, no drastic change in the COF can be observed unlike for the  $\text{SiO}_2$  film. Rather, the COF starts at a value of 0.32, and it increases linearly (without major jumps) up to a value of 0.50 at the end of the test at 500 cycles (Figure 6.9a). The *in situ* topographical analysis of the worn area suggests a layer by layer removal of the coating during the nanowear test (see Video 6.3), and one can also notice that the final worn depth is less than the coating thickness except in a few small areas where the substrate started to appear (Figure 6.9c).

Finally, in the case of the  $\text{SiOCH}$  coating, the COF is stable at a value of 0.20 up to around 400 cycles before exhibiting slight fluctuations (Figure 6.9a). This coating does not seem to wear by delamination as shown in Video 6.3 for the nanolaminate film. In fact, the appearance of the fluctuations in the COF corresponds to the presence of small pits in the worn area (see Video 6.4). A few of these pitting occurrences are visible after 500 passes in Figure 6.9b. At the end of the wear test, the coating is only partially worn, and it shows a final wear depth below 100 nm (Figure 6.9c). Hence, above 500 passes, the  $\text{SiO}_2$  coating is completely removed unlike the structured coating or the  $\text{SiOCH}$  film. As shown in Figure 6.9 the most wear resistant coating is the  $\text{SiOCH}$  film, as suggested by its highest elastic recovery and H/E ratio compared to other coatings studied here. In addition, it is believed that, in the case of the  $\text{SiOCH}$  film, the presence of  $\text{CH}_3$  groups which has been linked to the Si-O bond in the coating hamper the hydrolysis [259] generally responsible for the abrasive wear of  $\text{SiO}_2$  [206].



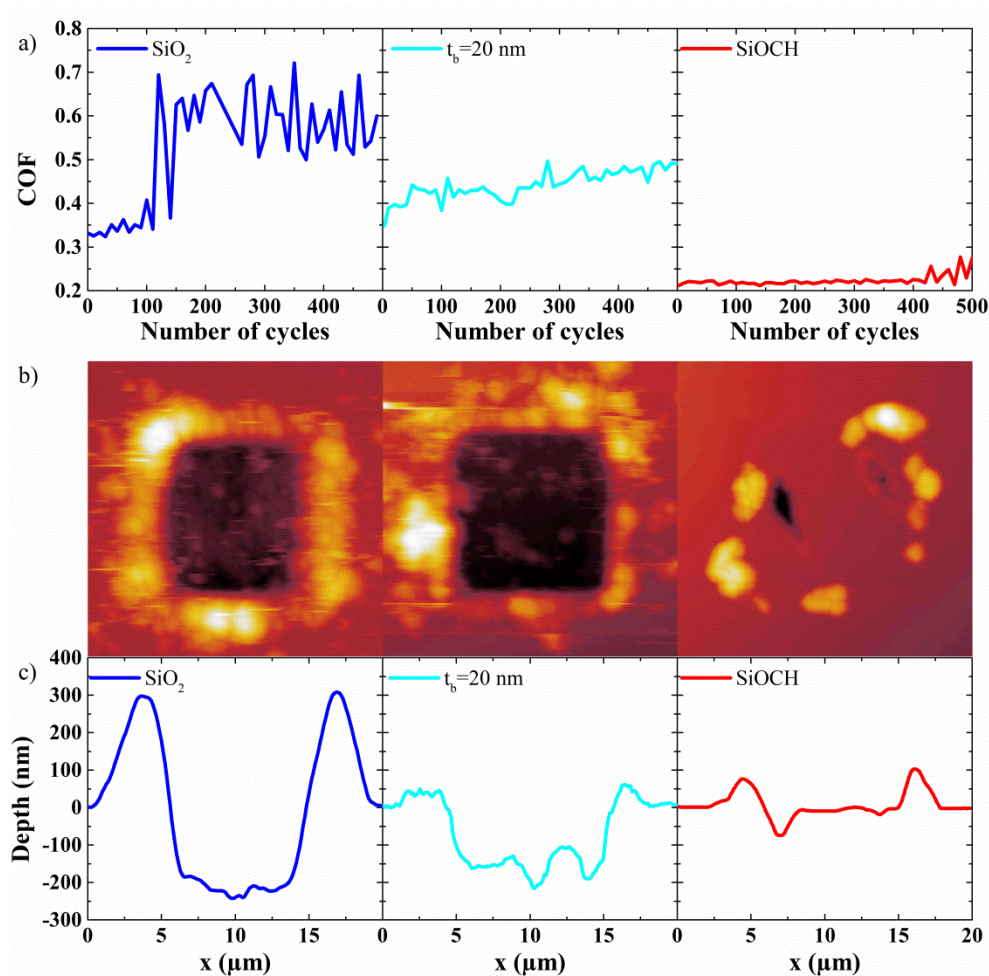


Figure 6.9: Nanowear results for the SiO<sub>2</sub> film, the 20 nm bilayer nanolaminate films, and for the SiOCH coating: a) Evolution of the COF during the nanowear test, b) topographical images of the worn area after testing, and c) profile of the worn area in the middle of the wear track.

## 6.4 Conclusion

In this study, two materials namely SiO<sub>2</sub> and SiOCH have been deposited successively to obtain transparent nanolayered structures with different bilayer thicknesses of 20, 50, 100 and 200 nm. The influence of the bilayer thickness has been studied regarding optical properties, water uptake and tribo-mechanical performances. This coating system demonstrates its usefulness to obtain transparent optical layers on plastic substrates offering a good compromise between the two base materials in terms of the optical properties. By choosing the size of the bilayer thickness, one can tailor the water uptake and the mechanical properties. Decreasing the thickness of individual

layers leads to a decrease in the water uptake, the hardness and the modulus, while increasing the  $H/E$  ratio that underlines better tribological performances. Indeed, the nanolaminates show improved scratch and wear resistance compared to the  $\text{SiO}_2$  coating, and better scratch resistance than the monolithic  $\text{SiOCH}$  films. A thinner layer helps to obtain more flexible and less fragile coatings.

The nanowear test analysis has shown that nanolaminates seem to exhibit a layer by layer removal wear mechanism. Consequently, in order to further improve the wear performance of the layered structures, a stronger interface adhesion within the laminate is required. A good avenue to improve the structured film wear resistance resides in the use of the energetic ion source to promotes adhesion due to the presence of broader interfaces [152, 260].

Finally, nanolayered coatings obtained by mixing hybrid and mineral materials are good candidates to replace the low index layer in interference filters deposited on plastic substrates. This approach can also be extended to obtain flexible medium and high refractive index optical layers by combining thin layers of materials such as  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiOCH}$  with a specific period allowing one to tailor the desired optical index.

## **Acknowledgments**

This work has benefited from the financial support of "Le Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FRQNT)" and from the NSERC Multisectorial Industrial Research Chair in Coatings and Surface Engineering (MIC-CSE) program.

## **CHAPITRE 7      CONCLUSION, DISCUSSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS**

La recherche autour des revêtements pour l'optique ophtalmique bénéficie grandement des forts investissements consentis par les principaux acteurs du secteur. Il en résulte une gamme de produits en constante évolution à la pointe de la technologie. Si nombre d'efforts sont orientés vers l'implémentation de nouvelles fonctionnalités, la recherche de l'amélioration de la durabilité n'est pas laissée pour compte et notamment celle des antireflets. Afin de pouvoir proposer des solutions plus résilientes, il est important de connaître et comprendre les mécanismes et phénomènes régissant la durée de vie des produits. Cependant, les normes et tests implémentés dans l'industrie ne fournissent que peu d'information à ce sujet. Afin de pallier ce manque d'information, deux méthodologies innovantes basées sur des tests de rayure et d'usure sont proposées. Grâce à une approche *in situ* elles offrent un nouveau point de vue permettant de mieux appréhender les origines des défaillances des couches constituant les antireflets. Ces nouvelles approches permettent une analyse plus poussée des défaillances et se sont avérées être un outil primordial à la compréhension de l'endommagement des revêtements monolithiques ou nanostructurés.

### **7.1 Résultats principaux**

Cette partie résume les principaux résultats et faits saillants issus des travaux menés au cours de ce doctorat. Ces derniers ont permis de publier ou de soumettre trois articles de revue qui correspondent aux chapitres 4, 5 et 6 de ce document et qui constituent le cœur de cette thèse.

#### *Article 1 : Test de rayure in situ en temps réel*

Dans le premier article (Chapitre 4), nous avons proposé une modification de l'appareil de rayage afin d'observer la zone de contact durant le processus. Grâce à la visualisation du contact, il est possible de connaître l'aire de contact projetée entre la pointe et l'échantillon en tout temps ce qui permet un calcul de la pression de contact durant le test. Ceci n'est usuellement pas possible lors de l'analyse *post mortem* de rayure pour des matériaux ayant un fort recouvrement élastique tels que les plastiques ou les verres. Deux régimes de pression de contact et de frottement ont alors été mis en évidence et reliés à la géométrie cono-sphérique de la pointe utilisée. Au cours du premier régime, l'échantillon est testé uniquement avec la partie sphérique



de la pointe tandis que lors du deuxième régime, la partie conique de la pointe pénètre à son tour l'échantillon. Les variations de pression de contact et de coefficient de friction peuvent ainsi être attribuées à l'évolution de la déformation représentative d'indentation symbolisée dans la littérature par l'angle d'attaque de la pointe sur l'échantillon.

Grâce aux observations *in situ*, la dispersion des résultats des tests de rayure à charge progressive a été expliquée par la présence de petits défauts à la surface des échantillons. Une autre procédure de rayure a alors été développée au cours de laquelle la charge n'est plus progressive mais dégressive. Ceci permet de générer la délamination de la couche et d'en étudier la propagation en fonction de la charge appliquée. La charge à laquelle la délamination s'arrête constitue un nouveau critère d'étude qui quantifie la résistance de l'interface couche /substrat à la propagation de fissure. Les résultats obtenus sont alors beaucoup plus reproductibles et semblent refléter plus fidèlement l'adhésion des couches.

En insérant deux polariseurs rectilignes dans le système optique servant à l'acquisition de vidéo, la forme du champ de contrainte dans le plan de la rayure est observable grâce au principe de photoélasticimétrie. Il est alors possible de visualiser l'évolution du champ de contrainte au cours d'un test de rayure et de notamment visualiser la redistribution des contraintes au début de la phase de glissement lors des tests de rayure à charge dégressive.

Cette nouvelle approche est ensuite appliquée à l'étude de couches minces de  $\text{TiO}_2$  déposées par évaporation sous vide sous l'influence de différents niveaux d'assistance ionique. L'utilisation du canon à ions permet d'obtenir des revêtements avec des niveaux variables de contrainte. L'étude des propriétés tribomécaniques en fonction de ce niveau de contrainte a mené à l'élaboration de techniques innovantes permettant l'évaluation de la limite élastique des revêtements par nanoindentation ou par test de rayure. Il a ensuite été possible de relier les défaillances observées lors de test de rayure à un type de contrainte (tension, compression, cisaillement) et de définir une charte de gestion de contrainte pour les revêtements. Ceci peut ensuite être très utile à la minimisation des risques de craquelure ou de délamination lors de la conception de filtre interférentiels.

### Article 2 : Test de nano-usure *in situ* en temps réel

Le deuxième article (Chapitre 5) traite d'un autre type d'endommagement, l'endommagement par usure réciproque. Une approche novatrice *in situ* de test de nano-usure

sous l'effet du balayage d'une pointe sphérique en diamant est proposée. Elle permet de retracer l'historique complet d'un test d'usure passe après passe grâce au suivi de l'évolution de la topographie et du coefficient de friction en tout point de la zone et en chaque cycle. Ceci constitue une différence majeure par rapport aux tests de nano-usure usuels au cours desquels seule une analyse *post mortem* est effectuée après un nombre unique de cycles, et ce, sans que les données des cycles intermédiaires ne soient collectées. Appliquée à une couche de  $\text{SiO}_2$  évaporée sur un système vernis anti-rayures/substrat plastique, l'approche proposée a démontré l'existence de cinq étapes principales d'usure. Lors de la première étape, apparentée à une période de rodage, le système ne s'use quasiment pas. Seules les aspérités à la surface de l'échantillon semblent se déformer plastiquement sous l'effet de la pointe. Puis, la surface commence à présenter des signes ponctuels d'usure. On peut alors voir sur la zone étudiée des trous d'environ 10 nm de profondeur se former en temps réel. Ces trous sont répartis de manière uniforme sur toute la surface testée. Cette étape est selon toute vraisemblance liée à une usure abrasive tribochimique des groupements  $\text{SiO}_2$  sous l'effet synergétique des contraintes mécaniques et de l'hydrolyse due à l'humidité ambiante. Par la suite, les observations mettent en évidence une perte d'adhésion ponctuelle de la couche de  $\text{SiO}_2$ . Cette perte d'adhésion initiale, sous forme d'écaillage d'une partie de la couche de  $\text{SiO}_2$ , mène à l'usure catastrophique de cette dernière suite à la propagation de la délamination sur toute la surface balayée par la pointe. Vient ensuite une nouvelle période ne présentant que très peu d'usure à la surface de la couche anti-rayures et enfin une étape d'usure abrasive de cette dernière. Ainsi, grâce à cette approche, les taux d'usure abrasive pour deux matériaux distincts ont pu être obtenus en un seul test. De plus, la présence d'une perte locale d'adhésion a été démontrée permettant de définir un nombre de cycles critique menant à la délamination de la couche.

### Article 3 : Architecture nanolaminée

Afin de tester les méthodes développées dans l'article 1 et dans l'article 2, le troisième et dernier article (Chapitre 6) présente un nouveau matériau nanocomposite constitué d'une alternance de fines couches minérales en  $\text{SiO}_2$  et de fines couches hybrides en  $\text{SiOCH}$  déposées dans le même bâti de dépôt. La partie minérale est obtenue par évaporation sous vide tandis que la partie hybride est issue de la décomposition d'un précurseur gazeux d'OMCTS sous l'effet d'un flux ionique provenant d'un canon à ions à effet Hall. Les propriétés optiques, mécaniques et tribologiques sont étudiées en fonction de la période de structuration puis comparées aux

propriétés des couches monolithiques de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{SiOCH}$ . Les périodes de lamination choisies de 20, 50, 100 et 200 nm ainsi que les indices de réfraction très similaires des deux matériaux (de l'ordre de 1,5), permettent d'obtenir des couches optiquement monolithiques sur le domaine des longueurs d'ondes du visible. En conséquence, ces couches nanolaminées peuvent aisément remplacer les couches monolithiques usuelles de silice dans les filtres interférentiels conçus pour les longueurs d'ondes du visible, comme les antireflets pour les verres ophtalmiques. Par ailleurs, l'étude a montré que la période de structuration n'influence pas les propriétés optiques et que ces dernières résultent d'un mélange à parts égales des propriétés des deux constituants de base formant ainsi une structure optiquement quasi homogène.

Les études par ellipsométrie infrarouge ont prouvé que, contrairement aux propriétés optiques, la teneur en eau des couches laminées est influencée par la lamination. Plus la période est petite, plus la teneur en eau du revêtement se rapproche de celle de la couche de  $\text{SiOCH}$  seule. Pour la période la plus grande (200 nm), la quantité d'eau présente dans la couche est égale à la quantité d'eau qui serait présente dans un mélange 50-50 de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{SiOCH}$ . Les mêmes observations ont été faites en ce qui concerne les propriétés elasto-plastiques mesurées par indentation. La structuration permet donc de moduler la teneur en eau, la dureté et le module d'Young des couches.

Si on regarde l'influence de la structuration sur les résultats obtenus lors des tests de rayure *in situ*, on remarque que la résistance à la fissuration en tension ( $\text{Lc1}$ ) est principalement induite par la couche la plus fragile au regard de cette sollicitation, soit la couche de  $\text{SiO}_2$ . La résistance à la délamination des couches nanolaminées est quant à elle toujours égale ou supérieure à celle de la couche la plus résistante soit la couche de  $\text{SiOCH}$ . De plus, la diminution de la période entraîne une augmentation de la résistance à la délamination mais en contrepartie la dispersion augmente substantiellement. L'influence la plus marquée est celle observée sur la segmentation de la partie délamérée de la couche en avant de la pointe. Alors que les couches monolithiques de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{SiOCH}$  se fragmentent en 12 et 22 morceaux respectivement, les couches nanolaminées ont une segmentation qui dépend de leur structuration. Plus leur période est petite, moins la couche se fragmente. Ainsi la couche avec la période de laminage de 200 nm se fragmente en 25 morceaux tandis que celle ayant une période de 20 nm se fragmente en seulement 5 morceaux.

La supériorité des couches d'OMCTS est sans équivoque en ce qui a trait à la résistance à l'usure. Toutefois, pour les couches nanolaminées, la méthode de nano-usure développée a pu mettre en évidence un mode d'usure par perte d'adhésion entre les couches à l'intérieur même de la structure. Il en résulte alors une usure couche par couche ou bicouche par bicouche des nanostructures. L'adhésion des couches au sein de la structure et notamment l'adhésion des couches de SiO<sub>2</sub> sur les couches d'OMCTS pourrait être améliorée en adoptant un traitement de surface approprié entre chaque couche. Le canon à ions pourrait alors servir à promouvoir la cohésion de la structure en créant un ancrage mécanique mais aussi en créant des liaisons pendantes favorisant le développement de liens chimiques aux interfaces.

En conclusion, les couches nanolaminées offrent un bon compromis entre performance optique et performance tribologique. Le SiO<sub>2</sub> reste tout de même la couche optiquement la plus performante (indice de réfraction et coefficient d'extinction les plus faibles). Le coefficient d'extinction des couches à base d'OMCTS étant assez élevé, les couches nanolaminées présentent un niveau d'absorption intermédiaire plus intéressant pour les applications nécessitant de très faibles niveaux d'absorption. Elles ont une résistance à la délamination et à la segmentation plus importante que celle de leurs constituants mais une résistance à l'usure plus faible que la couche de SiOCH. Finalement, le choix de la période permet un ajustement des propriétés tribomécaniques ainsi qu'une modulation de la teneur en eau du revêtement.

## 7.2 Discussion générale

À partir des différents travaux constituant les prémices de ce doctorat, il a été statué que la méthodologie de caractérisation tribomécanique des couches minces pour l'optique ophtalmique pouvait s'avérer difficile et que dans bien des cas, les tests ne permettaient pas de différencier les échantillons ni de clairement appréhender les mécanismes de dégradation. En conséquence, deux méthodologies servant à l'étude tribologique des couches minces optiques ont été développées au cours de ce projet de recherche. Elles sont toutes deux des méthodes de caractérisation *in situ* adaptées de tests déjà bien établis, à savoir le test de rayure et le test de nano-usure au moyen d'un nanoindenteur.

Ces deux méthodes innovantes offrent la possibilité de retracer l'historique ou l'enchaînement complet des événements menant à une défaillance catastrophique des revêtements

optiques de l'industrie ophtalmique. Plusieurs phénomènes jusqu'à présent admis tels que les fissurations dans le contact et à l'avant du contact, la redistribution des champs de contrainte sont maintenant visualisables. D'autres phénomènes ont quant à eux été mis en évidence à l'échelle nanométrique telles qu'une usure inhomogène de la surface ainsi qu'un écaillage ponctuel de la couche en usure réciproque. Ces deux approches *in situ* fournissent plusieurs critères d'étude inusités, tels que : la segmentation ou la résistance à la propagation de la délamination pour les tests de rayure d'une part, le nombre de cycles menant à la délamination de la couche pour les tests de nano-usure d'autre part. De plus, l'approche de nano-usure développée ici permet un gain de temps considérable en comparaison avec l'approche usuelle, rendant ce type de test plus accessible.

L'introduction de ces nouvelles expériences a nécessité le développement de plusieurs scripts servant à l'analyse des données extraites de chacun des tests. Ceci a encouragé le développement de plusieurs autres interfaces graphiques permettant l'analyse des données provenant des autres tests mécaniques disponibles au laboratoire. Ce travail a finalement abouti au développement d'un logiciel baptisé TriboMecaXP regroupant toutes ces interfaces. Il permet d'analyser les vidéos d'usure *in situ*, de construire puis d'analyser les vidéos de nano-usure, d'analyser les empreintes de microindentation mais aussi d'analyser les courbes de charge et décharge obtenues soit par nanoindentation, soit par microindentation, soit par simulation par éléments finis. Contrairement aux logiciels propriétaires fournis par les compagnies manufacturant les appareils de test, TriboMecaXP permet une grande souplesse dans le traitement des données ainsi que dans l'implémentation de nouveaux modèles d'analyse. Il constitue un outil évolutif indispensable à une analyse poussée des données collectées au cours des tests tribomécaniques.

Pour conclure sur les méthodologies présentées ici, il est à noter que l'observation et le suivi en temps réel des tests de nano-usure et de rayure constituent un atout pédagogique indéniable pour la formation des étudiants, et que la rayure *in situ* fait dorénavant partie intégrante de la section expérimentale d'un cours de caractérisation des matériaux de l'École Polytechnique de Montréal. De plus, la méthodologie de rayure *in situ* est déjà au cœur de nombreuses collaborations industrielles et académiques. Elle s'avère aujourd'hui être un outil essentiel pour la caractérisation tribologique de divers systèmes de revêtements optiques sur substrats transparents tels que les verres ou les plastiques.

Dans le dernier volet de ce doctorat, un nouveau concept de couche optique a été introduit par l'intermédiaire de couches nanolaminées. Ces couches permettent d'obtenir des revêtements optiquement monolithiques mais mécaniquement nanostructurés qui conduisent à une amélioration de la performance tribologique comparativement à une couche usuelle de  $\text{SiO}_2$  évaporée. Si les couches laminées résistent mieux à la délamination lors des tests de rayures, il faut encore améliorer la cohésion des interfaces afin d'au moins égaler les performances en nano-usure de la couche de  $\text{SiOCH}$ . Effet, comme ce problème paraît être lié à l'adhésion du  $\text{SiO}_2$  sur la couche de  $\text{SiOCH}$ , il est fort probable qu'il apparaisse aussi lors de l'intégration des couches de  $\text{SiOCH}$  monolithiques à l'intérieur d'empilements optiques complexes.

L'élaboration de nouveaux matériaux tels que les couches nanolaminées bas indices proposées dans ces travaux de recherche a engendré le développement de deux techniques de caractérisation tribologique *in situ*. Ces dernières ont permis de mieux appréhender les comportements des couches minces optiques sur substrat plastique mettant en évidence le rôle des défauts dans la délamination ou encore les modes d'usure en présence à la nanoéchelle. Elles offrent la possibilité de mieux comprendre les causes des défaillances des couches minces optiques sur substrat transparent laissant entrevoir les pistes d'amélioration possibles afin d'augmenter la durée de vie des systèmes revêtus. Il a par exemple été démontré que l'adhésion entre les couches au sein des nanostructures proposées se doit d'être améliorée pour accroître leur résistance à l'usure et que la gestion des défauts est primordiale pour leur résistance à la delamination.

## 7.3 Perspectives

Les travaux entamés lors de ce projet de doctorat ont conduit à l'élaboration de nouvelles approches tribologiques permettant une meilleure compréhension des comportements tribomécaniques des couches minces déposées sur substrat plastique. Transposables à d'autres systèmes revêtement/couches minces que ceux exposés ici, ils ouvrent la voie à de nouvelles études tout en s'inscrivant au sein d'une tendance actuelle globale qu'est la tribologie *in situ*. Ainsi, plusieurs pistes d'amélioration déjà entrevues dans la littérature pourraient être appliquées aux systèmes tribologiques utilisés ici afin de développer et de faire progresser la compréhension

globale des processus de rayure et d'usure [130]. Il nous faut notamment intégrer différents systèmes de caractérisation chimique (spectroscopie Raman ou infrarouge par exemple) afin de traiter un volet de l'usure par frottement peu abordé ici, la tribochimie. Ceci nécessite beaucoup d'investissement en équipement ainsi qu'en personnel et constitue de ce fait une perspective à long terme. D'autres études à plus court terme sont envisageables et sont détaillées dans le reste de cette section.

### 7.3.1 Perspective et méthodologie

Bien que la méthodologie de rayure *in situ* ait pu conduire à une étude poussée des effets des contraintes internes sur les défaillances des revêtements, plusieurs aspects du comportement à la rayure ainsi que d'autres effets synergétiques n'ont pas été abordés ou méritent d'être approfondis. Toutes les capacités du montage de rayure *in situ* (usure réciproque, contact lubrifié, ...) n'ont d'ailleurs pas été exploitées et pourraient de ce fait mener à des études rapidement réalisables. Il serait notamment utile, grâce au système de contrôle et de régulation de l'humidité développé pour ce projet, d'étudier l'influence de l'humidité ou du vieillissement (exposition UV, température, humidité,...) sur les modes de défaillance définis dans l'article 1 et sur les phénomènes de nano-usure décrits dans l'article 2.

La modélisation du processus de rayure n'a pas non plus été traitée lors de ces travaux de doctorat. Il serait intéressant de mener des études de simulations par éléments finis du processus de rayure en incorporant les données *in situ* telles que les champs de contraintes et les aires de contact. Ceci constituerait une approche nouvelle permettant une meilleure compréhension de la dynamique des champs de contraintes et pourrait servir à l'étude des effets viscoélastiques inhérents à l'utilisation de substrat plastique. La modélisation est elle aussi en quelque sorte une méthode de caractérisation *in situ* puisqu'elle donne accès à des données un l'intérieur même du contact et s'inscrirait parfaitement dans la continuité des travaux de recherche exposés ici.

En outre, une confrontation entre les approches *in situ* développées et les tests industriels a déjà été initiée et devrait se poursuivre. Les résultats préliminaires comparant les essais normalisés d'adhésion dits de « cross hatch test » ou de « Cross-cut test » [261] et les essais de rayure à charge décroissante sont encourageants. Ils tendent vers une dépendance linéaire entre les deux expériences ce qui permettrait de substituer un test qualitatif et opérateur-dépendant par un test quantitatif et indépendant de l'opérateur.

Enfin, l'étude de l'influence des contraintes sur les mesures de nanoindentation ainsi que sur les modes de défaillances observés lors de test de rayure devraient se généraliser grâce au développement d'un porte-échantillon de contraintes biaxiales. Ce dernier permettrait d'ajouter une contrainte variable à la couche déposée afin d'en extraire la contrainte critique ou la limite élastique en appliquant les méthodes développées dans l'article 1. En conséquence, l'étude de l'influence des contraintes ne serait pas tributaire des conditions de dépôt et pourrait être effectuée pour des états de contraintes très précisément contrôlés. Cet accessoire pourrait aussi servir à l'étude de l'influence des contraintes sur le comportement tribologique à la nanoéchelle. De plus, son utilisation dans un ellipsomètre ou dans un appareil de diffraction par rayon X pourrait permettre d'obtenir pour les couches minces une propriété mécanique difficilement caractérisable : le coefficient de Poisson. Le porte-échantillon de contraintes biaxiales deviendrait alors un atout indispensable à une caractérisation plus complète des propriétés tribomécaniques des systèmes revêtus.

### **7.3.2 Perspective et matériaux**

Le système de dépôt utilisé lors de ce doctorat allie évaporation et décomposition de précurseur gazeux sous assistance ionique. Il constitue un atout indéniable et fait aujourd'hui partie intégrante de l'expertise acquise par les membres du LaRFIS. Au cours des dernières années, cette approche de dépôt novatrice a conduit à l'élaboration de divers matériaux innovants et s'est soldée par la publication ou la soumission de plusieurs articles et brevets [241, 262, 263]. Les couches en feuillets de taille nanométrique telles qu'exposées dans le Chapitre 6 de ce document font parties des matériaux en cours d'investigation. Il en ressort qu'un effort doit être consenti afin d'améliorer l'adhésion aux interfaces et plus particulièrement, l'adhésion des couches minérales sur les couches hybrides. Ce travail est d'une importance capitale pour l'intégration des couches hybrides au sein d'empilements plus complexes.

Dans la même lignée que les couches nanolaminées bas indices, il serait intéressant de développer des matériaux nanostratifiés en alternant matériaux haut indice et couche de SiOCH. En choisissant le ratio entre l'épaisseur des couches des deux matériaux, il serait possible d'obtenir des valeurs ajustables d'indice de réfraction comprises dans l'intervalle formé par les indices des matériaux de base choisis. Avec du TiO<sub>2</sub>, on pourrait par exemple développer des



couches à haut ou moyen indice de réfraction ou, pour des pseudo-périodes, des revêtements à gradient d'indice.

La décomposition de précurseurs organiques à l'aide du canon à ions offre encore beaucoup de perspectives quant au développement de nouveaux matériaux. Les couches à base de précurseur permettent en effet d'obtenir des couches aux propriétés mécaniques ajustables grâce à la modulation des conditions de dépôt telles que le débit et le type de gaz utilisés dans la source ionique ou encore la puissance appliquée à cette dernière. On peut donc développer des couches à gradient de propriété mécanique afin d'obtenir finalement un filtre interférentiel au profil mécanique optimisé [28]. La conception des filtres ne sera alors plus pensée seulement en termes d'optique et pourrait aboutir au design optomécanique présenté sur la Figure 7.1.

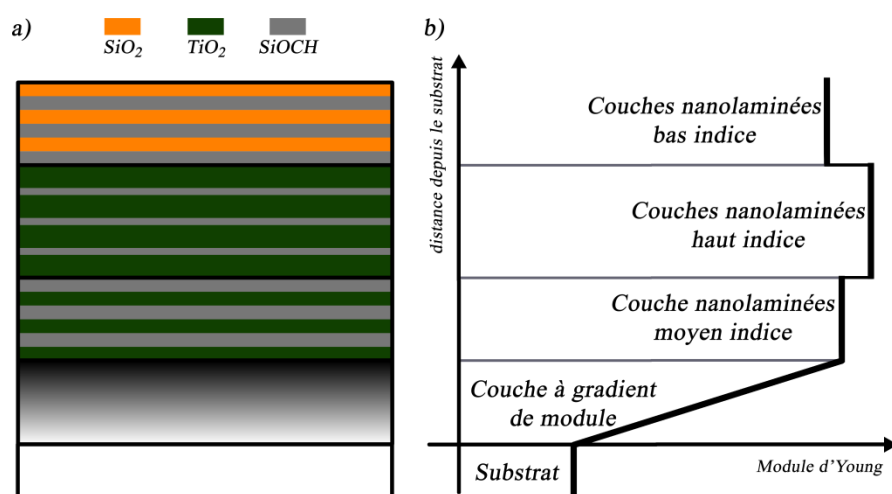


Figure 7.1 : a) Schéma d'un empilement antireflet au design optomécanique et b) profil de module associé.

## RÉFÉRENCES

- [1] SNFO. (26 avril 2016). *Les lunettes à travers le temps*. Available: <http://www.snof.org/encyclopedie/les-lunettes-%C3%A0-travers-les-temps>
- [2] J.-P. Bonnac, "Histoire de lunettes," *Revue Francophone d'Orthoptie*, vol. 7, pp. 67-73, 2014.
- [3] American Academy of Ophthalmology. (26 avril 2016). *Timeline of Eyeglasses*. Available: <http://www.museumofvision.org/exhibitions/?key=44&subkey=4&relkey=35>
- [4] M. GILSON, "Histoire des lunettes (lunettes et lorgnettes insolites)," *Hist Sci-Med*, vol. 26, 1992.
- [5] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*: CRC press, 2001.
- [6] M. J. Riedl, *Optical Design Fundamentals for Infrared Systems* vol. 48: SPIE press, 2001.
- [7] J. Strong, "On a method of decreasing the reflection from nonmetallic substances," *JOSA*, vol. 26, pp. 73-74, 1936.
- [8] T. Smith, K. Frick, B. Holden, T. Fricke, and K. Naidoo, "Potential lost productivity resulting from the global burden of uncorrected refractive error," *Bulletin of the World Health Organization*, vol. 87, pp. 431-437, 2009.
- [9] T. Fricke, B. Holden, D. Wilson, G. Schlenther, K. Naidoo, S. Resnikoff, *et al.*, "Global cost of correcting vision impairment from uncorrected refractive error," *Bulletin of the World Health Organization*, vol. 90, pp. 728-738, 2012.
- [10] J. Silver, D. Crosby, G. MacKenzie, and M. Plimmer, "Estimating the global need for refractive correction," ed, 2015.
- [11] G. V. Research. (2014, 20160815). *Eyewear Market Analysis By Product (Spectacles, Plano Sunglasses, Contact Lenses) And Segment Forecasts To 2020*. Available: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/eyewear-industry>
- [12] D. Meslin, *Matériaux & Traitements*: Essilor International, 2010.
- [13] L. Martinu and J. E. Klemberg-Sapieha, "Optical Coatings on Plastics," in *Optical Interference Coatings*, ed: Springer, 2003, pp. 359-391.

- [14] F. Samson, "Ophthalmic lens coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 81, pp. 79-86, 1996.
- [15] C. Charitidis, A. Laskarakis, S. Kassavetis, C. Gravalidis, and S. Logothetidis, "Optical and nanomechanical study of anti-scratch layers on polycarbonate lenses," *Superlattices and Microstructures*, vol. 36, pp. 171-179, 2004.
- [16] Q. Chen, J. G. H. Tan, S. C. Shen, Y. C. Liu, W. K. Ng, and X. T. Zeng, "Effect of boehmite nanorods on the properties of glycidoxypopyl-trimethoxysilane (GPTS) hybrid coatings," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 44, pp. 125-131, 2007.
- [17] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, and M. Popall, "Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 3559, 2005.
- [18] S. Mase, N. Otani, M. Yoshida, S. Ishizuka, H. Kayanoki, and N. Hirayama, "Couche primaire d'adhérence pour lentille en matière plastique," 1992.
- [19] M. Pinola. (2013, 20160815). *Do Computer Glasses Really Work?* Available: <http://lifehacker.com/5980509/do-computer-glasses-really-work>
- [20] Eyecare Business. (2008, 20161024). *The Value of Value AR.* Available: <http://www.eyecarebusiness.com/articleviewer.aspx?articleID=101551>
- [21] U. Schulz, U. B. Schallenberg, and N. Kaiser, "Antireflection coating design for plastic optics," *Applied Optics*, vol. 41, pp. 3107-3110, 2002/06/01 2002.
- [22] U. Schulz and N. Kaiser, "Vacuum coating of plastic optics," *Progress in Surface Science*, vol. 81, pp. 387-401, 2006.
- [23] H. Pulker, "Characterization of optical thin films," *Applied Optics*, vol. 18, pp. 1969-1977, 1979.
- [24] U. Schulz, "Review of modern techniques to generate antireflective properties on thermoplastic polymers," *Applied Optics*, vol. 45, pp. 1608-1618, 2006.
- [25] R. Willey and M. Charlevoix, "Improved Magnesium Fluoride Process by Ion-Assisted Deposition," 2010.
- [26] K. Lau, U. Schulz, and N. Kaiser, "Organically modified SiO<sub>2</sub> coatings on polycarbonate," vol. 5963, pp. 59631C-59631C-10, 2005.

- [27] G. J. Exarhos, M. Mildebrath, K. Klemm, A. H. Guenther, K. L. Lewis, D. Ristau, *et al.*, "Ophthalmic optical coatings: the real world can be more aggressive than you think," vol. 6403, pp. 64030W-64030W-8, 2006.
- [28] N. Schwarzer, "Coating design due to analytical modelling of mechanical contact problems on multilayer systems," *Surface and Coatings Technology*, vol. 133, pp. 397-402, 2000.
- [29] ASTM, "Standard Test Method for Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using the Oscillating Sand Method--F735 – 11," ed: ASTM, 2012.
- [30] ASTM, "Standard Test Method for Resistance of Transparent Plastics to Surface Abrasion--D1044–13," ed: ASTM, 2013.
- [31] U. S. A. A. R. D. Command, "Coating of glass optical elements (anti-reflection)--MIL-C-675C," ed: U.S. Army Armament Research and Development Command, 1980.
- [32] F. Abraham, *Homogeneous Nucleation Theory: the pretransition theory of vapor condensation* vol. 1: Elsevier, 2012.
- [33] J. Venables, G. Spiller, and M. Hanbucken, "Nucleation and growth of thin films," *Reports on Progress in Physics*, vol. 47, pp. 399, 1984.
- [34] N. Kaiser, "Review of the fundamentals of thin-film growth," *Applied Optics*, vol. 41, pp. 3053-3060, 2002.
- [35] M. Volmer and A. Weber, "Keimbildung in übersättigten Gebilden," *Z. Phys. Chem*, vol. 119, pp. 277-301, 1926.
- [36] F. Frank and J. Van der Merwe, "One-dimensional dislocations. II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth," *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 198, pp. 216-225, 1949.
- [37] I. Stranski and L. Krastanov, "Abhandlungen der mathematisch-naturwissenschaftlichen klasse IIb," *Akademie der Wissenschaften Wien*, vol. 146, pp. 797-810, 1938.
- [38] D. Hegemann, H. Brunner, and C. Oehr, "Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam interactions with materials and atoms*, vol. 208, pp. 281-286, 2003.

- [39] L. Martinu, O. Zabeida, and J. Klemberg-Sapieha, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition of functional coatings," *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, pp. 394-467, 2010.
- [40] B. Movchan and A. Demchishin, "Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides, and zirconium dioxide in vacuum," *Fiz. Metal. Metalloved.* 28: 653-60 (Oct 1969). 1969.
- [41] J. A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings," *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 11, pp. 666-670, 1974.
- [42] E. Bergmann, "Part comprising a substrate provided with a hard and corrosion-resistant coating," 1988.
- [43] M. J. Maloney, "Ceramic coatings containing layered porosity," 2001.
- [44] R. Messier, A. Giri, and R. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 2, pp. 500-503, 1984.
- [45] A. Anders, "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 4087-4090, 2010.
- [46] D. Henderson, M. Brodsky, and P. Chaudhari, "Simulation of structural anisotropy and void formation in amorphous thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 25, pp. 641-643, 1974.
- [47] K. H. Müller, "Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation," *Journal of Applied Physics*, vol. 58, pp. 2573-2576, 1985.
- [48] P. Ramanlal and L. Sander, "Theory of ballistic aggregation," *Physical Review Letters*, vol. 54, pp. 1828, 1985.
- [49] K. H. Müller, "Model for ion-assisted thin-film densification," *Journal of Applied Physics*, vol. 59, pp. 2803-2807, 1986.
- [50] K.-H. Müller, "Ion-beam-induced epitaxial vapor-phase growth: A molecular-dynamics study," *Physical Review B*, vol. 35, pp. 7906, 1987.

- [51] A. Lefèvre, L. J. Lewis, L. Martinu, and M. R. Wertheimer, "Structural properties of silicon dioxide thin films densified by medium-energy particles," *Physical Review B*, vol. 64, pp. 115429, 2001.
- [52] R. Costescu, D. Cahill, F. Fabreguette, Z. Sechrist, and S. George, "Ultra-low thermal conductivity in W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminates," *Science*, vol. 303, pp. 989-990, 2004.
- [53] J. Meyer, P. Görrn, F. Bertram, S. Hamwi, T. Winkler, H. H. Johannes, *et al.*, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nanolaminates as Ultrahigh Gas-Diffusion Barriers—A Strategy for Reliable Encapsulation of Organic Electronics," *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 1845-1849, 2009.
- [54] J. D. Rigney and R. Darolia, "Thermal barrier coating with improved erosion and impact resistance and process therefor," 2003.
- [55] E. Härkönen, B. Díaz, J. Światowska, V. Maurice, A. Seyeux, M. Vehkamäki, *et al.*, "Corrosion protection of steel with oxide nanolaminates grown by atomic layer deposition," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, pp. C369-C378, 2011.
- [56] R. Hauert and J. Patscheider, "From alloying to nanocomposites—Improved performance of hard coatings," *Advanced Engineering Materials*, vol. 2, pp. 247-259, 2000.
- [57] B. Wendler, T. Moskalewicz, I. Progal'skiy, W. Pawlak, M. Makówka, K. Włodarczyk, *et al.*, "Hard and superhard nanolaminate and nanocomposite coatings for machine elements based on Ti6Al4V alloy," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 43, pp. 455-462, 2010.
- [58] J. Azadmanjiri, C. C. Berndt, J. Wang, A. Kapoor, V. K. Srivastava, and C. Wen, "A review on hybrid nanolaminate materials synthesized by deposition techniques for energy storage applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 3695-3708, 2014.
- [59] A. Sellinger, P. M. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. A. Assink, W. Gong, *et al.*, "Continuous self-assembly of organic–inorganic nanocomposite coatings that mimic nacre," *Nature*, vol. 394, pp. 256-260, 1998.
- [60] J. Qian, "Tribo-mechanical and electrical properties of bron-containing coatings," 2015.

- [61] E. Hall, "The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results," *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 64, pp. 747, 1951.
- [62] N. Petch, "The cleavage strength of polycrystals," *J. Iron Steel Inst.*, vol. 174, pp. 25-28, 1953.
- [63] J. Schiøtz, "Simulations of nanocrystalline metals at the atomic scale. What can we do? What can we trust?," *arXiv preprint cond-mat/0109320*, 2001.
- [64] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, and H. Du, "Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review," *Surface and Coatings Technology*, vol. 167, pp. 113-119, 2003.
- [65] J.-P. Bâillon and J.-M. Dorlot, *Des Matériaux: Jean-Paul Bâillon, Jean-Marie Dorlot* vol. 3e éd. --. Montréal: Presses internationales Polytechnique, 2000.
- [66] K. J. Mach, D. V. Nelson, and M. W. Denny, "Techniques for predicting the lifetimes of wave-swept macroalgae: a primer on fracture mechanics and crack growth," *Journal of Experimental Biology*, vol. 210, pp. 2213-2230, 2007.
- [67] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [68] D. Tabor, *The Hardness of Metals*: Oxford university press, 2000.
- [69] Y.-T. Cheng and C.-M. Cheng, "Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation," *Applied Physics Letters*, vol. 73, pp. 614-616, 1998.
- [70] T. Chudoba and N. Jennett, "Higher accuracy analysis of instrumented indentation data obtained with pointed indenters," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, pp. 215407, 2008.
- [71] M. R. VanLandingham, T. Juliano, and M. Hagon, "Measuring tip shape for instrumented indentation using atomic force microscopy," *Measurement Science and Technology*, vol. 16, pp. 2173, 2005.
- [72] I. N. Sneddon, "The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile," *International Journal of Engineering Science*, vol. 3, pp. 47-57, 1965.

- [73] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation: Anthony C. Fischer-Cripps* vol. 3rd --. New York: Springer, 2011.
- [74] M. Martin and M. Troyon, "Fundamental relations used in nanoindentation: Critical examination based on experimental measurements," *Journal of Materials Research*, vol. 17, pp. 2227-2234, 2002.
- [75] A. C. Fischer-Cripps, "Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 4153-4165, 2006.
- [76] R. King, "Elastic analysis of some punch problems for a layered medium," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 23, pp. 1657-1664, 1987.
- [77] Y.-G. Jung, B. R. Lawn, M. Martyniuk, H. Huang, and X. Z. Hu, "Evaluation of elastic modulus and hardness of thin films by nanoindentation," *Journal of Materials Research*, vol. 19, pp. 3076-3080, 2004.
- [78] T. Chudoba, N. Schwarzer, and F. Richter, "New possibilities of mechanical surface characterization with spherical indenters by comparison of experimental and theoretical results," *Thin Solid Films*, vol. 355, pp. 284-289, 1999.
- [79] A. Perriot and E. Barthel, "Elastic contact to a coated half-space: Effective elastic modulus and real penetration," *Journal of Materials Research*, vol. 19, pp. 600-608, 2004.
- [80] K. Johnson, "The correlation of indentation experiments," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 18, pp. 115-126, 1970.
- [81] K. L. Johnson and K. L. Johnson, *Contact Mechanics*: Cambridge university press, 1987.
- [82] J. H. Westbrook, "The science of hardness testing and its research applications," 1973.
- [83] B. Jönsson and S. Hogmark, "Hardness measurements of thin films," *Thin Solid Films*, vol. 114, pp. 257-269, 1984.
- [84] P. J. Burnett and D. Rickerby, "The mechanical properties of wear-resistant coatings: I: Modelling of hardness behaviour," *Thin Solid Films*, vol. 148, pp. 41-50, 1987.
- [85] P. J. Burnett and D. Rickerby, "The mechanical properties of wear-resistant coatings: II: Experimental studies and interpretation of hardness," *Thin Solid Films*, vol. 148, pp. 51-65, 1987.



- [86] A. Bhattacharya and W. Nix, "Finite element analysis of cone indentation," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 27, pp. 1047-1058, 1991.
- [87] J. Chen and S. Bull, "On the relationship between plastic zone radius and maximum depth during nanoindentation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 4289-4293, 2006.
- [88] International Organization for Standardization, "Metallic materials -- Instrumented indentation test for hardness and materials parameters -- Part 4: Test method for metallic and non-metallic coatings," in *ISO 14577-4*, ed. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization 2007.
- [89] J.-Y. Faou, G. Parry, S. Grachev, and E. Barthel, "How does adhesion induce the formation of telephone cord buckles?," *Physical Review Letters*, vol. 108, pp. 116102, 2012.
- [90] M. Stadtmüller, "Mechanical Stress of CVD-Dielectrics," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, pp. 3669-3674, 1992.
- [91] E. Klokholm and B. Berry, "Intrinsic stress in evaporated metal films," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 115, pp. 823-826, 1968.
- [92] R. W. Hoffman, "Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities," *Thin Solid Films*, vol. 34, pp. 185-190, 1976.
- [93] K. H. Müller, "Stress and microstructure of sputter-deposited thin films: Molecular dynamics investigations," *Journal of Applied Physics*, vol. 62, pp. 1796-1799, 1987.
- [94] J. Priest, H. Caswell, and Y. Budo, "Mechanical stresses in silicon oxide films," *Vacuum*, vol. 12, pp. 301-306, 1962.
- [95] H. Leplan, B. Geenen, J. Robic, and Y. Pauleau, "Residual stresses in evaporated silicon dioxide thin films: Correlation with deposition parameters and aging behavior," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 962-968, 1995.
- [96] F. d'Heurle, "Aluminum films deposited by rf sputtering," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 1, pp. 725-732, 1970.

- [97] H. Windischmann, "An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering," *Journal of Applied Physics*, vol. 62, pp. 1800-1807, 1987.
- [98] C. Davis, "A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment," *Thin Solid Films*, vol. 226, pp. 30-34, 1993.
- [99] W. D. Nix, "Mechanical properties of thin films," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 20, pp. 2217-2245, 1989.
- [100] Y. Pauleau, "Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films," *Vacuum*, vol. 61, pp. 175-181, 2001.
- [101] E. Hirsch, "Stress in porous thin films through absorption of polar molecules (and relevance to optical coatings)," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 13, pp. 2081, 1980.
- [102] Y. Leterrier, A. Mottet, N. Bouquet, D. Gillieron, P. Dumont, A. Pinyol, *et al.*, "Mechanical integrity of thin inorganic coatings on polymer substrates under quasi-static, thermal and fatigue loadings," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 1729-1737, 2010.
- [103] T. F. Quinn, *Physical Analysis for Tribology*: Cambridge University Press, 2005.
- [104] D. Dowson, *History of Tribology*: Professional Engineering Publishing Limited, London, UK, 1998.
- [105] R. K. Upadhyay and L. A. Kumaraswamidhas, "A review on tribology of surfaces and interfaces," 2014.
- [106] B. Feeny, A. s. Guran, N. Hinrichs, and K. Popp, "A historical review on dry friction and stick-slip phenomena," *Applied Mechanics Reviews*, vol. 51, pp. 321-341, 1998.
- [107] C. Truesdell, *Essays in the History of Mechanics*: Springer Science & Business Media, 2012.
- [108] Y. Berthier, "Maurice Godet's third body," *Tribology Series*, vol. 31, pp. 21-30, 1996.
- [109] M. Azzi, M. Paquette, J. Szpunar, J. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, "Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel," *Wear*, vol. 267, pp. 860-866, 2009.

- [110] J. Archard, "Contact and rubbing of flat surfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 24, pp. 981-988, 1953.
- [111] B. Bhushan, *Modern Tribology Handbook, Two Volume Set*: CRC press, 2000.
- [112] E. Rabinowicz, "Friction and wear of materials," 1965.
- [113] E. Gnecco and E. Meyer, *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale*: Springer, 2007.
- [114] K. Holmberg, H. Ronkainen, and A. Matthews, "Tribology of thin coatings," *Ceramics International*, vol. 26, pp. 787-795, 2000.
- [115] K. Holmberg, H. Ronkainen, and A. Matthews, "Wear mechanisms of coated sliding surfaces," *Tribology Series*, vol. 25, pp. 399-407, 1993.
- [116] P. Burnett and D. Rickerby, "The scratch adhesion test: an elastic-plastic indentation analysis," *Thin Solid Films*, vol. 157, pp. 233-254, 1988.
- [117] S. Bull, D. Rickerby, A. Matthews, A. Leyland, A. Pace, and J. Valli, "The use of scratch adhesion testing for the determination of interfacial adhesion: the importance of frictional drag," *Surface and Coatings Technology*, vol. 36, pp. 503-517, 1988.
- [118] J. Li and W. Beres, "Scratch test for coating/substrate systems—A literature review," *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 46, pp. 155-173, 2007.
- [119] R. Bassani and M. D'Acunto, "Nanotribology: tip-sample wear under adhesive contact," *Tribology International*, vol. 33, pp. 443-452, 2000.
- [120] A. Schirmeisen, "Wear: One atom after the other," *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 81-82, 2013.
- [121] B. Gotsmann and M. A. Lantz, "Atomistic wear in a single asperity sliding contact," *Physical Review Letters*, vol. 101, pp. 125501, 2008.
- [122] M. d'Acunto, "Theoretical approach for the quantification of wear mechanisms on the nanoscale," *Nanotechnology*, vol. 15, pp. 795, 2004.
- [123] ASTM, "Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus--ASTM G171-03," ed: ASTM, 2009.

- [124] ASTM, "Standard Test Method for Evaluation of Scratch Resistance of Polymeric Coatings and Plastics Using an Instrumented Scratch Machine --ASTM D7027 - 13," ed: ASTM, 2013.
- [125] ASTM, "Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing --ASTM C1624-05," ed: ASTM, 2015.
- [126] ASTM, "Standard Terminology of Adhesives--ASTM D907 - 15 ", ed: ASTM, 2015.
- [127] R. Lacombe, *Adhesion Measurement Methods: Theory and Practice*: CRC Press, 2005.
- [128] K. L. Mittal, *Adhesion Measurement of Films and Coatings* vol. 640: VSP, 1995.
- [129] K. J. Wahl and W. G. Sawyer, "Observing interfacial sliding processes in solid–solid contacts," *MRS Bulletin*, vol. 33, pp. 1159-1167, 2008.
- [130] W. G. Sawyer and K. J. Wahl, "Accessing inaccessible interfaces: in situ approaches to materials tribology," *MRS Bulletin*, vol. 33, pp. 1145-1150, 2008.
- [131] P. Burnett and D. Rickerby, "The relationship between hardness and scratch adhesion," *Thin Solid Films*, vol. 154, pp. 403-416, 1987.
- [132] H. W. Strauss, R. R. Chromik, S. Hassani, and J. E. Klemberg-Sapieha, "In situ tribology of nanocomposite Ti–Si–C–H coatings prepared by PE-CVD," *Wear*, vol. 272, pp. 133-148, 2011.
- [133] B. A. Krick, D. W. Hahn, and W. G. Sawyer, "Plasmonic diagnostics for tribology: in situ observations using surface plasmon resonance in combination with surface-enhanced Raman spectroscopy," *Tribology Letters*, vol. 49, pp. 95-102, 2013.
- [134] I. Singer, S. Dvorak, K. Wahl, and T. Scharf, "Role of third bodies in friction and wear of protective coatings," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 21, pp. S232-S240, 2003.
- [135] M. Azzi and J. Szpunar, "Tribo-electrochemical technique for studying tribocorrosion behavior of biomaterials," *Biomolecular Engineering*, vol. 24, pp. 443-446, 2007.

- [136] F. M. Piras, A. Rossi, and N. D. Spencer, "Combined in situ (ATR FT-IR) and ex situ (XPS) study of the ZnDTP-iron surface interaction," *Tribology Letters*, vol. 15, pp. 181-191, 2003.
- [137] M. Praveena, C. D. Bain, V. Jayaram, and S. K. Biswas, "Total internal reflection (TIR) Raman tribometer: a new tool for in situ study of friction-induced material transfer," *RSC Advances*, vol. 3, pp. 5401-5411, 2013.
- [138] C. Gauthier, S. Lafaye, and R. Schirrer, "Elastic recovery of a scratch in a polymeric surface: experiments and analysis," *Tribology International*, vol. 34, pp. 469-479, 2001.
- [139] T. Chatel, C. Gauthier, H. Pelletier, V. Le Houerou, D. Favier, and R. Schirrer, "Creep of the contact with a spherical tip and recovery of the imprint on amorphous polymer surfaces," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, pp. 375403, 2011.
- [140] C. Matta, O. Eryilmaz, M. D. B. Bouchet, A. Erdemir, J. Martin, and K. Nakayama, "On the possible role of triboplasma in friction and wear of diamond-like carbon films in hydrogen-containing environments," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, pp. 075307, 2009.
- [141] K. G. Rowe, A. I. Bennett, B. A. Krick, and W. G. Sawyer, "In situ thermal measurements of sliding contacts," *Tribology International*, vol. 62, pp. 208-214, 2013.
- [142] B. Bhushan and S. Sundararajan, "Micro/nanoscale friction and wear mechanisms of thin films using atomic force and friction force microscopy," *Acta Materialia*, vol. 46, pp. 3793-3804, 1998.
- [143] J. Heinrichs, M. Olsson, and S. Jacobson, "Influence of tool steel microstructure on initial material transfer in metal forming—In situ studies in the SEM," *Wear*, vol. 302, pp. 1249-1256, 2013.
- [144] A. P. Merkle and L. D. Marks, "Liquid-like tribology of gold studied by in situ TEM," *Wear*, vol. 265, pp. 1864-1869, 2008.
- [145] A. M'ndange-Pfupfu, J. Ciston, O. Eryilmaz, A. Erdemir, and L. Marks, "Direct observation of tribochemically assisted wear on diamond-like carbon thin films," *Tribology Letters*, vol. 49, pp. 351-356, 2013.

- [146] T. D. Jacobs and R. W. Carpick, "Nanoscale wear as a stress-assisted chemical reaction," *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 108-112, 2013.
- [147] L. Martinu, M. Wertheimer, and J. Klemberg-Sapieha, "Recent Advances in Plasma Deposition of Functional Coatings on Polymers," *MRS Proceedings*, vol. 544, 1998.
- [148] L. Martinu and D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings: A review," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 18, pp. 2619, 2000.
- [149] H. R. Kaufman, R. S. Robinson, and R. I. Seddon, "End-Hall ion source," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 5, pp. 2081-2084, 1987.
- [150] B. Baloukas, "Conception et Fabrication de Dispositifs de Securite Optiques," MR47648 M.Sc.A., Ecole Polytechnique, Montreal (Canada), Ann Arbor, 2006.
- [151] M. Kuhr, S. Bauer, U. Rothhaar, and D. Wolff, "Coatings on plastics with the PICVD technology," *Thin Solid Films*, vol. 442, pp. 107-116, 2003.
- [152] F. Sarto, M. Alvisi, E. Melissano, A. Rizzo, S. Scaglione, and L. Vasanelli, "Adhesion enhancement of optical coatings on plastic substrate via ion treatment," *Thin Solid Films*, vol. 346, pp. 196-201, 1999.
- [153] B. J. Knapp, F. M. Kimock, R. H. Petrmichl, and N. D. Galvin, "Ion beam process for deposition of highly abrasion-resistant coatings," 1996.
- [154] Y. Lin, "Structure, Mechanical Properties and Fracture Behavior of Organosilicate Glass Thin Films," Harvard University, 2007.
- [155] G. G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 82, pp. 172-175, 1909.
- [156] X. Geng, Z. Zhang, E. Barthel, and D. Dalmas, "Mechanical stability under sliding contact of thin silver film embedded in brittle multilayer," *Wear*, vol. 276, pp. 111-120, 2012.
- [157] A. Flesner, *Autoit v3: your quick guide*: " O'Reilly Media, Inc.", 2007.
- [158] "MATLAB," version 7.12.0 ed. Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc, 2011.

- [159] J. B. Oliver, P. Kupinski, A. L. Rigatti, A. W. Schmid, J. C. Lambropoulos, S. Papernov, *et al.*, "Stress compensation in hafnia/silica optical coatings by inclusion of alumina layers," *Optics Express*, vol. 20, pp. 16596-16610, 2012.
- [160] M.-M. de Denus-Baillargeon, T. Schmitt, S. Larouche, and L. Martinu, "Design and fabrication of stress-compensated optical coatings: Fabry–Perot filters for astronomical applications," *Applied Optics*, vol. 53, pp. 2616-2624, 2014.
- [161] C. Gödeker, U. Schulz, and N. Kaiser, "Improved scratch resistance for antireflective coatings on sapphire," *Applied Optics*, vol. 50, pp. C253-C256, 2011.
- [162] C. Gödeker, U. Schulz, N. Kaiser, and A. Tünnermann, "Antireflection coating for sapphire with consideration of mechanical properties," *Surface and Coatings Technology*, vol. 241, pp. 59-63, 2014.
- [163] K. L. Mittal, *Adhesion Measurement of Films & Coatings: Volume 2*: Taylor & Francis, 2001.
- [164] S. Suzuki, N. Hashimoto, T. Oyama, and K. Suzuki, "Effect of internal stress on adhesion and other mechanical properties of evaporated indium tin oxide (ITO) films," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 8, pp. 261-271, 1994.
- [165] S. Descartes and Y. Berthier, "Rheology and flows of solid third bodies: background and application to an MoS 1.6 coating," *Wear*, vol. 252, pp. 546-556, 2002.
- [166] J. Wheeler, J. Wehrs, G. Favaro, and J. Michler, "In-situ optical oblique observation of scratch testing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 258, pp. 127-133, 2014.
- [167] C. Gauthier and R. Schirrer, "Time and temperature dependence of the scratch properties of poly (methylmethacrylate) surfaces," *Journal of Materials Science*, vol. 35, pp. 2121-2130, 2000.
- [168] R. Burguete and E. Patterson, "A photoelastic study of contact between a cylinder and a half-space," *Experimental Mechanics*, vol. 37, pp. 314-323, 1997.
- [169] V. Marushka, "Contrôle des propriétés des couches optiques par bombardement ionique," 2014.

- [170] International Organization for Standardization, "Metallic materials -- Instrumented indentation test for hardness and materials parameters -- Part 2: Verification and calibration of testing machines," in *ISO 14577-2*, ed. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2002.
- [171] W. N. Sharpe, *Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics*: Springer Science & Business Media, 2008.
- [172] J.-L. Bucaille, E. Felder, and G. Hochstetter, "Experimental and three-dimensional finite element study of scratch test of polymers at large deformations," *Journal of Tribology*, vol. 126, pp. 372-379, 2004.
- [173] C. Gauthier, A.-L. Durier, C. Fond, and R. Schirrer, "Scratching of a coated polymer and mechanical analysis of a scratch resistance solution," *Tribology International*, vol. 39, pp. 88-98, 2006.
- [174] J. C. Maxwell, "IV.—On the Equilibrium of Elastic Solids," *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, vol. 20, pp. 87-120, 1853.
- [175] S. Mathur and P. Kuhn, "CVD of titanium oxide coatings: Comparative evaluation of thermal and plasma assisted processes," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 807-814, 2006.
- [176] Y. Yamada, H. Uyama, T. Murata, and H. Nozoye, "Low temperature deposition of titanium-oxide films with high refractive indices by oxygen-radical beam assisted evaporation combined with ion beams," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 19, pp. 2479-2482, 2001.
- [177] A. Atkins and D. Tabor, "Plastic indentation in metals with cones," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 13, pp. 149-164, 1965.
- [178] B. J. Briscoe and S. K. Sinha, "Scratch resistance and localised damage characteristics of polymer surfaces—a review," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 34, pp. 989-1002, 2003.
- [179] D. Rats, V. Hajek, and L. Martinu, "Micro-scratch analysis and mechanical properties of plasma-deposited silicon-based coatings on polymer substrates," *Thin Solid Films*, vol. 340, pp. 33-39, 1999.



- [180] S. Dahl, D. Rats, J. Von Stebut, L. Martinu, and J. Klemberg-Sapieha, "Micromechanical characterisation of plasma treated polymer surfaces," *Thin Solid Films*, vol. 355, pp. 290-294, 1999.
- [181] H. Pelletier, C. Gauthier, and R. Schirrer, "Relationship between contact geometry and average plastic strain during scratch tests on amorphous polymers," *Tribology International*, vol. 43, pp. 796-809, 2010.
- [182] S. Lafaye, C. Gauthier, and R. Schirrer, "A surface flow line model of a scratching tip: apparent and true local friction coefficients," *Tribology international*, vol. 38, pp. 113-127, 2005.
- [183] M. Grédiac and F. Hild, *Full-Field Measurements and Identification in Solid Mechanics*: John Wiley & Sons, 2012.
- [184] S. Bull, "Failure modes in scratch adhesion testing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 50, pp. 25-32, 1991.
- [185] J.-L. Bucaille, C. Gauthier, E. Felder, and R. Schirrer, "The influence of strain hardening of polymers on the piling-up phenomenon in scratch tests: experiments and numerical modelling," *Wear*, vol. 260, pp. 803-814, 2006.
- [186] D. Rats, L. Martinu, and J. Von Stebut, "Mechanical properties of plasma-deposited  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  coatings on polymer substrates using low load carrying capacity techniques," *Surface and Coatings Technology*, vol. 123, pp. 36-43, 2000.
- [187] D. Rats, D. Poitras, J. Soro, L. Martinu, and J. Von Stebut, "Mechanical properties of plasma-deposited silicon-based inhomogeneous optical coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 111, pp. 220-228, 1999.
- [188] J. Swadener, B. Taljat, and G. Pharr, "Measurement of residual stress by load and depth sensing indentation with spherical indenters," *Journal of Materials Research*, vol. 16, pp. 2091-2102, 2001.
- [189] M. Cai, S. C. Langford, and J. T. Dickinson, "Tribochemical wear of single crystal aluminum in NaCl solution studied by atomic force microscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, pp. 063509, 2011.

- [190] E. Liu, B. Blanpain, J. P. Celis, and J. R. Roos, "Comparative study between macrotribology and nanotribology," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, pp. 4859, 1998.
- [191] G. M. Wilson, J. F. Smith, and J. L. Sullivan, "A DOE nano-tribological study of thin amorphous carbon-based films," *Tribology International*, vol. 42, pp. 220-228, 2009.
- [192] X. D. Wang, C. F. Song, B. J. Yu, L. Chen, and L. M. Qian, "Nanowear behaviour of monocrystalline silicon against SiO<sub>2</sub> tip in water," *Wear*, vol. 298-299, pp. 80-86, 2013.
- [193] R. W. Carpick and M. Salmeron, "Scratching the surface: fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy," *Chemical Reviews*, vol. 97, pp. 1163-1194, 1997.
- [194] A. Opitz, S. I. U. Ahmed, J. A. Schaefer, and M. Scherge, "Nanofriction of silicon oxide surfaces covered with thin water films," *Wear*, vol. 254, pp. 924-929, 2003.
- [195] K. I. Schiffmann and A. Hieke, "Analysis of microwear experiments on thin DLC coatings: friction, wear and plastic deformation," *Wear*, vol. 254, pp. 565-572, 2003.
- [196] M. Wang, S. Miyake, and T. Saito, "Nanoindentation and nanowear of extremely thin protective layers of C–N and B–C–N," *Tribology International*, vol. 38, pp. 657-664, 2005.
- [197] S. Miyake, S. Kawasaki, and S. Yamazaki, "Nanotribology properties of extremely thin diamond-like carbon films at high temperatures with and without vibration," *Wear*, vol. 300, pp. 189-199, 2013.
- [198] T. W. Scharf and J. A. Barnard, "Nanotribology of ultrathin a: SiC/SiC–N overcoats using a depth sensing nanoindentation multiple sliding technique," *Thin Solid Films*, vol. 308, pp. 340-344, 1997.
- [199] L. Chen, M. C. Yang, C. F. Song, B. J. Yu, and L. M. Qian, "Is 2nm DLC coating enough to resist the nanowear of silicon," *Wear*, vol. 302, pp. 909-917, 2013.
- [200] K. I. Schiffmann, "Microtribological/mechanical testing in 0, 1 and 2 dimensions: A comparative study on different materials," *Wear*, vol. 265, pp. 1826-1836, 2008.
- [201] D. Yang, R. Stromberg, R. Nay, and T. Wyrobek, "Characteristics and Nanotribological Applications of Scanning Wear," *World Tribology Congress III*, pp. 785-786, 2005.

- [202] B. Yu, X. Li, H. Dong, Y. Chen, L. Qian, and Z. Zhou, "Towards a deeper understanding of the formation of friction-induced hillocks on monocrystalline silicon," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, pp. 145301, 2012.
- [203] B. D. Booth, N. J. Martin, E. A. Buehler, C. McCabe, and G. K. Jennings, "Tribological characterization of gradient monolayer films from trichlorosilanes on silicon," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 412, pp. 57-63, 2012.
- [204] P. Zhang, L. Wang, and X. Nie, "Tribological properties of a-C/Cr(N) coatings in micro- and nano-scales," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 5176-5181, 2007.
- [205] J. E. Klemberg-Sapieha, J. Oberste-Berghaus, L. Martinu, R. Blacker, I. Stevenson, G. Sadkhin, *et al.*, "Mechanical characteristics of optical coatings prepared by various techniques: a comparative study," *Applied Optics*, vol. 43, pp. 2670-2679, 2004.
- [206] W. C. Moon, T. Yoshinobu, and H. Iwasaki, "Nanotribology of Si oxide layers on Si by atomic force microscopy," *Ultramicroscopy*, vol. 86, pp. 49-53, 2001.
- [207] B. Bhushan, *Modern Tribology Handbook, Two Volume Set*: CRC Press, 2010.
- [208] H. Bhaskaran, B. Gotsmann, A. Sebastian, U. Drechsler, M. A. Lantz, M. Despont, *et al.*, "Ultralow nanoscale wear through atom-by-atom attrition in silicon-containing diamond-like carbon," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 181-185, 2010.
- [209] J. Krim, "QCM tribology studies of thin adsorbed films," *Nano Today*, vol. 2, pp. 38-43, 2007.
- [210] B. Bhushan, "Nanotribology," in *Encyclopedia of Nanotechnology*, B. Bhushan, Ed., ed: Springer Netherlands, 2012, pp. 1859-1869.
- [211] Y.-R. Jeng, P.-C. Tsai, K.-T. Wu, Y.-M. Wang, F. C.-N. Hong, S.-M. Huang, *et al.*, "Effect of feed gas composition effects on the nanotribological properties of diamond-like carbon films," *Thin Solid Films*, vol. 529, pp. 301-305, 2013.
- [212] A. Chatterjee, N. Kumar, J. R. Abelson, P. Bellon, and A. A. Polycarpou, "Nanowear of Hafnium Diboride Thin Films," *Tribology Transactions*, vol. 53, pp. 731-738, 2010.

- [213] W.-K. Wang, H.-C. Wen, C.-H. Cheng, W.-C. Chou, W.-H. Yau, C.-H. Hung, *et al.*, "Nanotribological behavior of ZnO films prepared by atomic layer deposition," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, pp. 334-338, 2014.
- [214] J. Chen, S. J. Bull, S. Roy, A. Kapoor, H. Mukaibo, H. Nara, *et al.*, "Nanoindentation and nanowear study of Sn and Ni–Sn coatings," *Tribology International*, vol. 42, pp. 779-791, 2009.
- [215] P. Stempflé, X. Bourrat, M. Rousseau, E. Lopez, and J. Takadoum, "Nanotribology of nacre: Anisotropic dissipation in a multiscale hybrid material," *Tribology International*, vol. 63, pp. 250-264, 2013.
- [216] P. Stoyanov and A. P. R. Chromik, "Microtribology of Solid Lubricant Coatings for MEMS."
- [217] S. Deladi, J. Berenschot, G. Krijnen, M. De Boer, N. Tas, and M. Elwenspoek, "In situ characterization technique for nanotribological investigations," *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, pp. 016102, 2005.
- [218] R. Snyders, E. Bousser, D. Music, J. Jensen, S. Hocquet, and J. M. Schneider, "Influence of the Chemical Composition on the Phase Constitution and the Elastic Properties of RF-Sputtered Hydroxyapatite Coatings," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 5, pp. 168-174, 2008.
- [219] G. Hochstetter, A. Jimenez, and J. Loubet, "Strain-rate effects on hardness of glassy polymers in the nanoscale range. Comparison between quasi-static and continuous stiffness measurements," *Journal of Macromolecular Science—Physics*, vol. 38, pp. 681-692, 1999.
- [220] D. S. Wang, C. T. Luo, T. Chen, Y. Q. Xiong, and J. Z. Wang, "Research on Influence of Ion-Assisted Deposition to the Optical and Mechanical Properties of SiO<sub>2</sub> Film," *Materials Science Forum*, vol. 654, pp. 1720-1723, 2010.
- [221] K. Scherer, L. Nouvelot, P. Lacan, and R. Bosmans, "Optical and mechanical characterization of evaporated SiO<sub>2</sub> layers. Long-term evolution," *Applied Optics*, vol. 35, pp. 5067-5072, 1996.

- [222] K. Aikawa, H. Sakata, and S. Furuuchi, "Microhardness and structure of thick silica films prepared by vacuum deposition," *Journal of Materials Science*, vol. 13, pp. 37-42, 1978.
- [223] D. Nečas and P. Klapetek, "Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis," *Central European Journal of Physics*, vol. 10, pp. 181-188, 2012.
- [224] T. Zhu, J. Li, X. Lin, and S. Yip, "Stress-dependent molecular pathways of silica–water reaction," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 53, pp. 1597-1623, 2005.
- [225] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Laukkanen, and K. Wallin, "Friction and wear of coated surfaces—scales, modelling and simulation of tribomechanisms," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 1034-1049, 2007.
- [226] B. Yu, L. Qian, H. Dong, J. Yu, and Z. Zhou, "Friction-induced hillocks on monocrystalline silicon in atmosphere and in vacuum," *Wear*, vol. 268, pp. 1095-1102, 2010.
- [227] J. Chen, S. Bull, S. Roy, H. Mukaibo, H. Nara, T. Momma, *et al.*, "Mechanical analysis and in situ structural and morphological evaluation of Ni–Sn alloy anodes for Li ion batteries," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, pp. 025302, 2008.
- [228] C.-M. Wu, M. Chen, and J. Karger-Kocsis, "Interfacial shear strength and failure modes in sPP/CF and iPP/CF microcomposites by fragmentation," *Polymer*, vol. 42, pp. 129-135, 2001.
- [229] S. A. Oliveira and A. F. Bower, "An analysis of fracture and delamination in thin coatings subjected to contact loading," *Wear*, vol. 198, pp. 15-32, 1996.
- [230] U. Schwarz, H. Haefke, P. Reimann, and H. J. GÜNTHERODT, "Tip artefacts in scanning force microscopy," *Journal of Microscopy*, vol. 173, pp. 183-197, 1994.
- [231] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, "Plastic solar cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 11, pp. 15-26, 2001.
- [232] T. F. Fuerst, M. O. Reese, and C. A. Wolden, "PECVD Synthesis of Flexible Optical Coatings for Renewable Energy Applications," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 13, pp. 184-190, 2016.

- [233] D. C. Miller, R. R. Foster, Y. Zhang, S.-H. Jen, J. A. Bertrand, Z. Lu, *et al.*, "The mechanical robustness of atomic-layer- and molecular-layer-deposited coatings on polymer substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, pp. 093527, 2009.
- [234] M. S. Weaver, L. A. Michalski, K. Rajan, M. A. Rothman, J. A. Silvernail, J. J. Brown, *et al.*, "Organic light-emitting devices with extended operating lifetimes on plastic substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 2929, 2002.
- [235] J.-H. Choi, Y.-M. Kim, Y.-W. Park, T.-H. Park, J.-W. Jeong, H.-J. Choi, *et al.*, "Highly conformal SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminate gas-diffusion barriers for large-area flexible electronics applications," *Nanotechnology*, vol. 21, pp. 475203, 2010.
- [236] L. Introzzi, J. M. Fuentes-Alventosa, C. A. Cozzolino, S. Trabattoni, S. Tavazzi, C. L. Bianchi, *et al.*, ""Wetting Enhancer" Pullulan Coating for Antifog Packaging Applications," *ACS Appl Mater Interfaces*, Jul 13 2012.
- [237] A. M. Coclite, G. Ozaydin-Ince, F. Palumbo, A. Milella, and K. K. Gleason, "Single-Chamber Deposition of Multilayer Barriers by Plasma Enhanced and Initiated Chemical Vapor Deposition of Organosilicones," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 7, pp. 561-570, 2010.
- [238] R. P. Patel and C. A. Wolden, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis of silica-silicone nanolaminates using a single precursor," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 29, pp. 021012, 2011.
- [239] J. Vella, I. Adhihetty, K. Junker, and A. Volinsky, "Mechanical properties and fracture toughness of organo-silicate glass (OSG) low-k dielectric thin films for microelectronic applications," *International Journal of Fracture*, vol. 120, pp. 487-499, 2003.
- [240] C. S. Reig, A. D. Lopez, M. H. Ramos, and V. A. C. Ballester, "Nanomaterials: a map for their selection in food packaging applications," *Packaging Technology and Science*, vol. 27, pp. 839-866, 2014.
- [241] L. Martinu, J. Sapieha, O. Zabeida, S. Chiarotto, and K. Scherer, "Article coated with an interference coating having properties that are stable over time," 2012.

- [242] M. Karaman, S. E. Kooi, and K. K. Gleason, "Vapor deposition of hybrid organic–inorganic dielectric Bragg mirrors having rapid and reversibly tunable optical reflectance," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 2262-2267, 2008.
- [243] J. Wang, Q. Cheng, and Z. Tang, "Layered nanocomposites inspired by the structure and mechanical properties of nacre," *Chem Soc Rev*, vol. 41, pp. 1111-29, Feb 7 2012.
- [244] H. B. Yao, J. Ge, L. B. Mao, Y. X. Yan, and S. H. Yu, "25th anniversary article: Artificial carbonate nanocrystals and layered structural nanocomposites inspired by nacre: synthesis, fabrication and applications," *Adv Mater*, vol. 26, pp. 163-87, Jan 8 2014.
- [245] P. E. Hovsepian, Q. Luo, G. Robinson, M. Pittman, M. Howarth, D. Doerwald, *et al.*, "TiAlN/VN superlattice structured PVD coatings: a new alternative in machining of aluminium alloys for aerospace and automotive components," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 265-272, 2006.
- [246] T. Yang, Y. Xuan, D. Zemlyanov, T. Shen, Y. Wu, J. M. Woodall, *et al.*, "Interface studies of GaAs metal-oxide-semiconductor structures using atomic-layer-deposited HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminate gate dielectric," 2007.
- [247] D. R. Clarke, M. Oechsner, and N. P. Padture, "Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines," *MRS Bulletin*, vol. 37, pp. 891-898, 2012.
- [248] Z. Jia, M. B. Tucker, and T. Li, "Failure mechanics of organic–inorganic multilayer permeation barriers in flexible electronics," *Composites Science and Technology*, vol. 71, pp. 365-372, 2011.
- [249] A. Misra and R. Hoagland, "Plastic flow stability of metallic nanolaminate composites," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 1765-1771, 2007.
- [250] N. Chawla, D. R. P. Singh, Y. L. Shen, G. Tang, and K. K. Chawla, "Indentation mechanics and fracture behavior of metal/ceramic nanolaminate composites," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 4383-4390, 2008.
- [251] V. Teixeira, A. Monteiro, J. Duarte, and A. Portinha, "Deposition of composite and nanolaminate ceramic coatings by sputtering," *Vacuum*, vol. 67, pp. 477-483, 2002.

- [252] T. Poirié, T. Schmitt, E. Bousser, L. Martinu, and J. E. Klemberg-Sapieha, "In situ real time nanowear testing method of optical functional thin films," *Tribology International*, vol. 95, pp. 147-155, 2016.
- [253] O. Zabeida, R. Vernhes, T. Poirié, S. Chiarotto, K. Scherer, T. Schmitt, *et al.*, "Hybrid Organic-Inorganic Optical Films Deposited by Ion Beam Assisted CVD," *Optical Interference Coatings*, pp. ThA. 4, 2013.
- [254] D. E. Aspnes, "Optical properties of thin films," *Thin Solid Films*, vol. 89, pp. 249-262, 1982.
- [255] T. Poirié, T. Schmitt, E. Bousser, L. Martinu, and J. E. Klemberg-Sapieha, "Influence of internal stress in optical thin films on their failure modes assessed by in situ real-time scratch analysis," *Submitted to Tribology International*, 2016.
- [256] R. Yang, T. Zhang, P. Jiang, and Y. Bai, "Experimental verification and theoretical analysis of the relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation," *Applied Physics Letters*, vol. 92, pp. 1906, 2008.
- [257] J. Chen and S. Bull, "Relation between the ratio of elastic work to the total work of indentation and the ratio of hardness to Young's modulus for a perfect conical tip," *Journal of Materials Research*, vol. 24, pp. 590-598, 2009.
- [258] A. Leyland and A. Matthews, "On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour," *Wear*, vol. 246, pp. 1-11, 2000.
- [259] J. Shoeb and M. J. Kushner, "Damage by radicals and photons during plasma cleaning of porous low-k SiOCH. II. Water uptake and change in dielectric constant," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 30, pp. 041304, 2012.
- [260] A. Amassian, M. Svec, P. Desjardins, and L. Martinu, "Interface broadening due to ion mixing during thin film growth at the radio-frequency-biased electrode in a plasma-enhanced chemical vapor deposition environment," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 24, pp. 2061-2069, 2006.
- [261] ASTM, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ed: ASTM, 2009.



- [262] W. Trottier-Lapointe, O. Zabeida, J. Gagnon, B. Baloukas, T. Schmitt, and L. Martinu, "Optical Films with Enhanced Mechanical Performance Obtained by Hybrid Glancing Angle Deposition," *Optical Interference Coatings*, pp. FB. 4, 2016.
- [263] O. Zabeida, T. Schmitt, J. Sapieha, L. Martinu, and K. Scherer, "Article à propriétés thermomécaniques optimisées comportant une couche de nature titano-organique," 2015.